

ОБНАРУЖЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ ЛЬДОПОДОБНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ОН ПОЛОСЕ ВОДЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 99 °C

Першин С.М., Бункин А.Ф., Лукьянченко В.А.

¹ Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия, pershin@orc.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен и разработан новый метод анализа спектров комбинационного рассеяния (КР), позволяющий существенно повысить чувствительность к обнаружению малых составляющих. Метод применён к анализу ОН полосы валентных колебаний H_2O в жидкой воде при КР импульса (10 нс) второй гармоники Nd-YAG лазера. Спектры суммировались по выборке 100 импульсов. Впервые обнаружены стабильные спектральные компоненты 3220 см^{-1} и 3420 см^{-1} , частоты которых отнесены к молекулярным ансамблям гексамерных и тетрамерных кластеров [1]. При увеличении температуры воды от 10 до 99 °C амплитуды компонент изменялись с противоположным знаком приращения. В основе метода лежит представление спектра в виде суммы медленно и быстро диспергирующих компонент. Медленно диспергирующая компонента вычисляется с помощью обобщённого среднего [2]. Обобщённое среднее вы является путём сглаживания огибающей ОН полосы, измеренной экспериментально. Быстро диспергирующая часть спектра является результатом вычитания сглаженной огибающей из экспериментальной кривой. В работе изучена температурная эволюция спектра КР полосы ОН с применением разработанного подхода. Установлено, что медленно диспергирующая часть спектра отражает температурный сдвиг гравитационного центра ОН полосы. Значение коэффициента сдвига $K \approx 1\text{ см}^{-1}/\text{град}$ хорошо совпадает с экспериментальной величиной, измеренной ранее методом «взвешивания» ОН полосы [3]. Спектр быстро диспергирующей части имеет глубокий провал шириной около $\sim 100\text{ см}^{-1}$ на частоте 3340 см^{-1} и доминирующие компоненты с частотами 3220 см^{-1} и 3420 см^{-1} . Эти частоты соответствуют гексамерным (льдоподобным) и тетрамерным кластерам молекул воды [1], а также частоте ($\sim 3220\text{ см}^{-1}$) экстремума ОН полосы льда [3]. Отсюда следует, что в воде существуют устойчивые, долгоживущие динамические молекулярные комплексы, которые проявляются в КР спектрах, несмотря на быстрое переключение (~ 100 фемтосекунд) водородной связи. Считается, что при нагреве воды после расплава происходит перестройка водородных связей и разрушение больших кластеров. Мы установили, что при повышении температуры воды от 10 до 99 °C характерные частоты обнаруженных компонент оставались прежними. При этом амплитуда льдоподобных кластеров уменьшалась, но оставалась надёжно детектируемой. Амплитуда второй компоненты (тетрамеров) увеличилась, ее спектр обогатился частотами димеров ($\sim 3600\text{ см}^{-1}$) и тримеров ($\sim 3530\text{ см}^{-1}$) [1]. Таким образом, впервые, насколько нам известно, экспериментально обосновано, что льдоподобные комплексы существуют в воде после расплава вплоть до температуры кипения. Нами доказательно сформулирована гипотеза, что обнаруженные спектральные компоненты ~ 3220 и $\sim 3420\text{ см}^{-1}$ отражают эволюцию отношения пара/орто спин-изомеров H_2O в воде, соответственно, отношение амплитуд которых перед испарением стремится к величине 1:3 равновесного значения в газе молекул. При этом в области 0 °C это отношение стремится к величине 1:1, а после кристаллизации инвертируется до значения $\sim (3:1)$.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния в воде, огибающая ОН полосы, льдоподобные гексамерные комплексы молекул H_2O , орто-пара изомеры H_2O .

Известно, что в рамках смешанной, двухжидкостной модели воды предполагается существование в воде льдоподобных водородосвязанных молекулярных комплексов [1-3]. Недавно [4,5] было установлено, что уменьшение времени усреднения или интервала выборки вплоть до одного импульса (длительностью 10 нс) при регистрации КР спектра ОН полосы воды приводит к значительным флуктуациям огибающей полосы, проявляющимся в смещении ее центра на величину до $\pm 50\text{ см}^{-1}$. При этом, если сделать выборку спектров, центр которых смещён в низкочастотную область, то результирующая огибающая ОН полосы хорошо совпадала с контуром ОН полосы массивного льда [4]. Такое совпадение можно интерпретировать как существование льдоподобных комплексов в воде при комнатной температуре. Эти выводы получили недавно дополнительную поддержку в работе [6], авторам которой удалось зарегистрировать образование льда наноразмерной толщины на графитовой подложке при комнатной температуре.

Новый метод обобщённого среднего, разработанный ранее [7] и применённый к анализу КР спектров воды, показал его высокую чувствительность к выявлению спектральных особенностей в огибающей ОН полосы. Так, впервые было обнаружено [8], что огибающая ОН полосы содержит две устойчивые доминирующие компоненты ~ 3200 и $\sim 3450\text{ см}^{-1}$, частоты которых соответствуют гексамерным, льдоподобным, и тетрамерным молекулярным комплексам, измеренным в

молекулярных пучках [9]. Причем была выявлена высокая чувствительность этих компонент к процедуре приготовления воды перед анализом. Полученные данные подтверждали результаты других работ о существовании в воде водородосвязанных молекулярных комплексов со структурой сетки подобной гексагональной структуре льда при комнатной температуре [4-6].

Однако оставалось неясным, как будет изменяться соотношение амплитуд этих компонент при изменении температуры воды. Очевидно, что повышение температуры должно сопровождаться разрушением крупноразмерных кластеров и увеличением числа малоразмерных кластеров. Тогда, если компонента $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ отражает существование льдоподобных комплексов, то естественно ожидать уменьшение ее амплитуды одновременно с повышением амплитуды компоненты тетрамерных ($\sim 3450 \text{ см}^{-1}$) и других малоразмерных кластеров. Установление такой закономерности явилось целью данной работы.

Эксперимент проводился на установке, схема которой приведена на рис. 1.

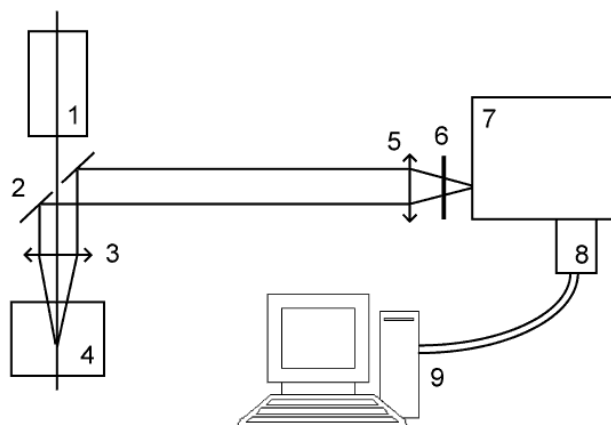


Рис.1. Схема установки:

- (1) – лазер на Nd:YAG,
- (2) – алюминиевое зеркало с отверстием,
- (3) – фокусирующая линза,
- (4) – кювета с образцом,
- (5) – фокусирующая линза,
- (6) – notch-фильтр,
- (7) – полихроматор MS 260i,
- (8) – усилитель Andor iStar (ICCD-3161),
- (9) – ПК

В качестве источника излучения в работе использовался лазер на Nd:YAG (1), работающий в импульсно-периодическом режиме с электрооптической модуляцией добротности резонатора. Модуляция добротности резонатора лазера осуществлялась затвором Поккельса и обеспечивала длительность импульса излучения $\tau = 10 \text{ нс}$. Основное излучение преобразовывалось во вторую гармонику (532 нм) с помощью кристалла KDP. Энергия импульса второй гармоники лазера не превышала величину $\sim 1 \text{ мДж}$, что соответствовало интенсивности пучка в фокальной области линзы порядка 1 ГВт/см^2 .

В эксперименте регистрировалось рассеянное назад излучение. Для регистрации КР спектров использовался полихроматор MS 260i компании Spectra Physics и стробируемый усилитель Andor iStar (ICCD-3161) с охлаждаемой ПЗС-матрицей. Спектральное разрешение спектрографа при типичной ширине входной щели 25 мкм составляло 0.2 нм (5.7 см^{-1}).

В качестве образца воды использовалась свежеприготовленная дистиллированная вода. Вода была помещена в кварцевую цилиндрическую кювету, которая размещалась в нагревательной печи. Температура воды измерялась прецизионным термометром с разрешением $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Измерения и запись КР спектров проводились в одинаковых условиях работы лазера и регистрирующей части. Спектры суммировались по 100 импульсам лазера, работающего с частотой повторения импульсов 2 Гц. Отклонения температуры воды в момент измерения не превышали $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне вблизи комнатной температуры и увеличивались до $\pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ при приближении к температуре кипения. После достижения температуры $99 \text{ }^\circ\text{C}$ напряжение на нагревателе уменьшалось дискретно, что позволило провести измерения спектра ОН полосы при охлаждении воды. Для ускорения охлаждения кюветы с водой при температурах, близких к комнатной и ниже, дополнительно включался вентилятор.

На рис.2 показана температурная эволюция ОН полосы воды на примере трёх спектров, которые были зарегистрированы в одинаковых условиях, но при разных температурах: 13 , 45 и $99 \text{ }^\circ\text{C}$. Из рисунка отчетливо видно, что повышение температуры воды от $13 \text{ }^\circ\text{C}$ (тонкая линия) до $99 \text{ }^\circ\text{C}$ (толстая линия) приводит к почти двукратному уменьшению амплитуды сигнала КР, которое сопровождается несимметричной деформацией контура полосы.

Анализ спектров проводился в рамках нового подхода, который обсуждался нами ранее [7, 8]. В соответствии с этим подходом представим экспериментальный спектр ($S_{\text{эксн}}$) в виде суммы двух слагаемых: S_I и $S_{\text{ядро}}$

$$S_{\text{эксн}} = (S_I + S_{\text{ядро}}) \quad (1)$$

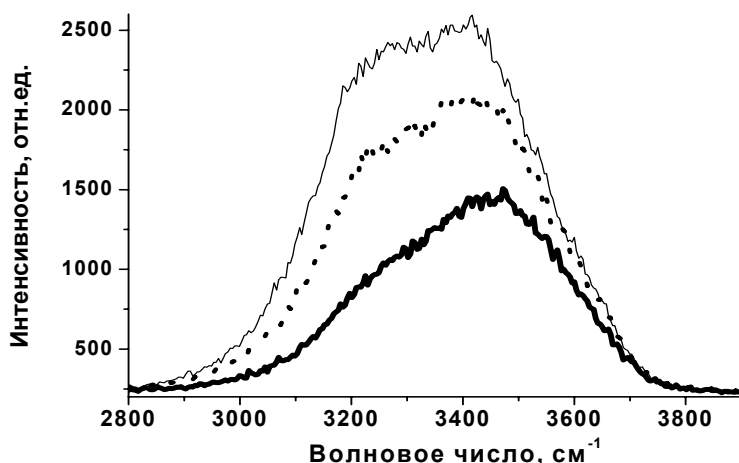


Рис.2. Температурная эволюция ОН полосы воды: тонкая линия — 13 °C, точки — 45 °C, утолщенная линия — 99 °C.

Здесь пьедестал или ядро спектра, $S_{\text{ядро}}$, получается методом медианного сглаживания экспериментального спектра и отражает его часть с медленно меняющейся амплитудой. Тогда флуктуирующая часть спектра, S_I , вычисляется как разность

$$S_I = S_{\text{эксп}} - S_{\text{ядро}} \quad (2).$$

При этом параметр сглаживания k (число точек на экспериментальном спектре) для вычисления огибающей пьедестала выбирается таким, чтобы разностный спектр удовлетворял условию

$$\text{mean}(S_I) / \text{std}(S_I) \leq 10^{-3}, \quad (3)$$

где $\text{mean}(S_I)$ — среднее значение спектра S_I , $\text{std}(S_I)$ — стандартное отклонение от среднего значения спектра S_I .

Отсюда следует, что при оптимальном значении параметра сглаживания k достигается максимальное относительное отклонение экспериментальных точек в разностном спектре (2) от его среднего. Это условие позволяет выявить вклад характеристических компонент в модуляцию огибающей ОН полосы, который был менее заметен при больших значениях амплитуды.

Физический смысл такого представления и обоснование предложенного подхода к анализу экспериментальных данных можно изложить следующим образом. Сглаженный спектр ОН полосы воды фактически отражает функцию распределения ОН осцилляторов по частотам [1-3], время жизни которых определяется временем переключения водородной связи (~100 фемтосекунд) [1-3], что существенно меньше времени измерения спектра. Тогда за время длительности импульса лазера 10 нс, как в нашем случае, протон совершит $10^4 - 10^5$ перескоков между молекулами по линии водородной связи и обеспечит усреднение спектра по времени для неустойчивых комплексов. Эта часть спектра более всего удовлетворяет модели непрерывного распределения ОН осцилляторов по частотам [1-3] и удовлетворяет определению «обобщенного среднего» [7,8]. Принимая это во внимание, получим, что частота экстремума симметричной формы сглаженного спектра будет соответствовать значению гравитационного центра огибающей ОН полосы. Естественно ожидать, что его смещение в высокочастотную область при повышении температуры, отражающее средневзвешенное перераспределение частот ОН осцилляторов, будет происходить с коэффициентом $\sim 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, измеренного нами ранее [10]. Заметим также, что усреднение происходит не только по времени (длительность импульса и число импульсов при измерении спектра), но и по ансамблю молекул ($\sim 10^{19}$), число молекул в котором определяется объемом перетяжки пучка в фокальной области линзы.

В данной работе мы использовали более общий подход [7], принципиальным отличием которого является отказ от каких-либо гипотез о характере изучаемого сигнала и случайного, флуктуационного процесса (гауссовский или негауссовский и пр.). Снятие этих предположений существенно расширяет класс задач и упрощает анализ экспериментальных результатов.

Так из уравнения (2) видно, что другая, разностная часть (S_I) спектра ОН полосы, будет иметь огибающую, промодулированную флуктуациями амплитуды ОН осцилляторов и шумами приемника. При этом, как показали наши предварительные результаты, флуктуации амплитуды ОН осцилляторов не являются чисто случайными, а отражают наличие устойчивых структурных комплексов в воде с характеристическими частотами компонент в спектре КР. Эта часть спектра соответствует, так

называемой, модели смешанной воды, которая предполагает существование набора устойчивых водородосвязанных комплексов молекул в воде. Предполагается [1-3], что структурные формы этих комплексов находятся в динамическом равновесии при фиксированной температуре, когда часть их водородных связей разрушается и образовывается вновь с сохранением характеристической частоты ОН колебаний за время измерения.

На рис. 3 показан спектр ОН полосы воды при температуре 13 °С (точки) и огибающая ОН полосы после его медианного сглаживания с параметром $k = 20$ (линия).

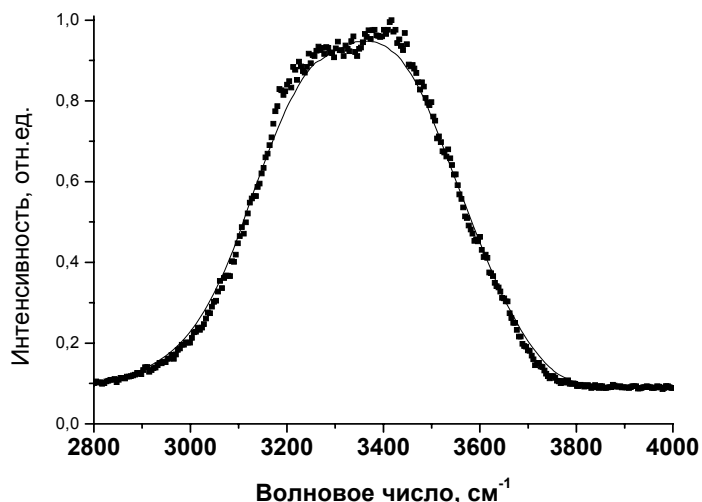


Рис.3. Спектр (квадраты) ОН-полосы, накопленный за 100 импульсов лазера, и сглаженный спектр (линия) при температуре 13 °С

Из рисунка видно, что огибающая сглаженного спектра превышает значения амплитуды экспериментального спектра на крыльях, который имеет малый радиус изгиба контура. Это отличие приведет к появлению в разностном спектре (уравнение (2)) участков с отрицательными значениями амплитуды, которые являются следствием процедуры вычитания и не имеют реального физического смысла.

На рис. 4 представлены три огибающих спектра «обобщенного среднего», полученные после сглаживания экспериментальных спектров при температуре 13 (полые ромбики), 45 (треугольники) и 88 °С (полые квадраты). Для удобства сравнения все огибающие нормированы на максимальное значение амплитуды. Видно, что повышение температуры приводит к смещению ОН полосы в сторону высоких частот.

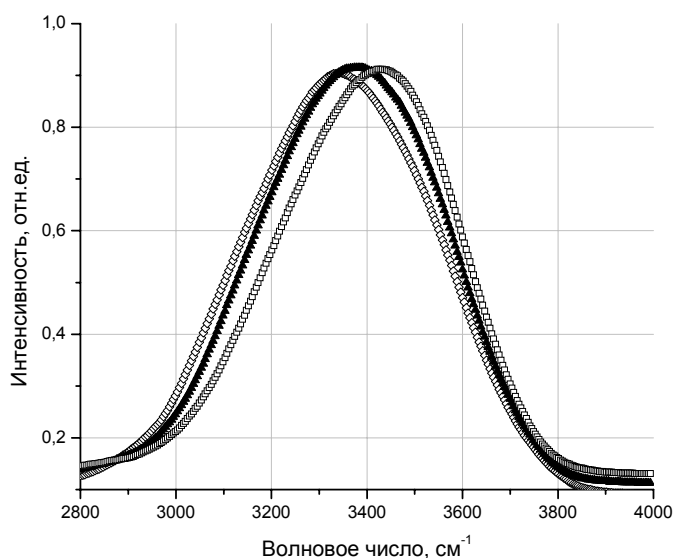


Рис.4. Температурная эволюция сглаженного спектра ОН-полосы: 13°С (полые ромбы), 45°С (сплошные треугольники) и 88 °С (полые квадраты). Виден сдвиг в высокочастотную область.

Зависимость сдвига частоты максимума амплитуды сглаженного контура показана на рис. 5 при нагреве (треугольники) и охлаждении воды (полые треугольники). Измеренная зависимость сдвига хорошо аппроксимируется прямой, построенной по принципу наименьших квадратов

отклонения от экспериментальных данных. Как видно из рисунка наклон прямых при нагреве воды ($1.09 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$, линия) и охлаждении ($1.04 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$, пунктир) практически совпадает и согласуется, как предполагалось выше, с измеренным нами ранее значением этой константы [10, 11].

Рис. 6 иллюстрирует температурную эволюцию разностных спектров, полученных после вычитания из экспериментальных спектров сглаженных огибающих (см. рис. 4), вычисленных по изложенной выше методике. Спектры разнесены по оси ординат. Для удобства анализа на рисунке показаны три спектра воды при температуре 13, 50 и 99°C и разностный спектр КР массивного льда при температуре -5°C (толстая линия), который вычислялся по той же методике с использованием наших данных, опубликованных ранее [10]. Из рисунка отчетливо видно, что во всех разностных спектрах доминируют две спектральные компоненты 3220 см^{-1} и 3450 см^{-1} . Первая из них соответствует гексамерным, льдоподобным молекулярным комплексам, а вторая – тетрамерным, соответственно. При этом амплитуды этих компонент изменяются с повышением температуры воды с противоположным знаком приращения – льдоподобная компонента уменьшается, а тетрамерная – увеличивается.

Действительно, в разностном спектре льда (толстая линия) компонента 3220 см^{-1} является основной. Наличие этой компоненты в спектрах воды при температуре вплоть до кипения указывает на то, что в воде существуют в течение времени измерения гексамерные комплексы, структура сетки водородных связей которых подобна льду. Примечательно, что амплитуда компоненты льдоподобных комплексов уменьшается с повышением температуры, что указывает на ожидаемое разрушение большеразмерных кластеров воды. Напротив, амплитуда компоненты 3450 см^{-1} увеличивается. Заметно также, что обе компоненты незначительно уширяются, причем несимметрично за счет высокочастотного крыла тетрамерной полосы. Этот факт, скорее всего, отражает увеличение числа малоразмерных кластеров, флуктуация числа которых (несимметричное уширение) увеличивается с повышением температуры.

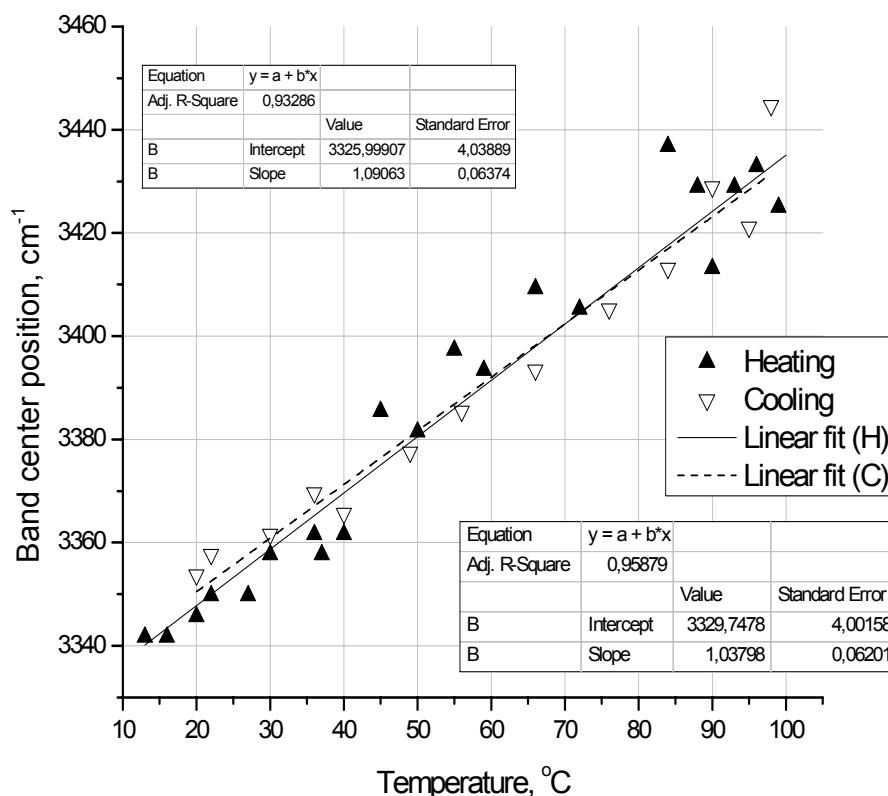


Рис.5. Температурный сдвиг центра ОН-полосы с константой $\sim 1.06 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$.

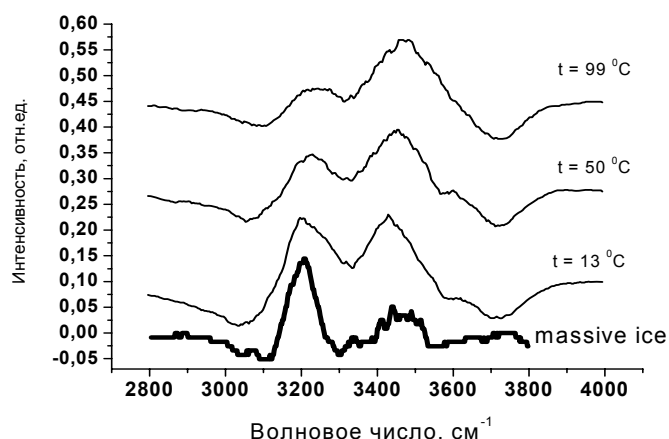


Рис.6. Температурная эволюция разностного спектра ОН полосы.

На рис. 7 представлена зависимость положения центров льдоподобной и тетрамерной полосы при изменении температуры. Видно, что разброс положения льдоподобной компоненты (3220 см^{-1}) существенно меньше, чем разброс центра компоненты 3450 см^{-1} . Этот факт можно интерпретировать как проявление стабильности льдоподобных структур в широком диапазоне изменения температуры, с одной стороны, а также как отражение увеличения флуктуации числа малоразмерных комплексов с более высокочастотными колебаниями ОН осцилляторов, типа димеров ($\sim 3601\text{ см}^{-1}$) и тримеров ($\sim 3530\text{ см}^{-1}$). На рис. 6 вклад димеров заметен в виде локального экстремума на спектрах при температуре воды 13 и $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметим, что колебания «перегрев-переохлаждение» гравитационного центра всей ОН полосы, наблюдавшиеся ранее при уменьшении длительности выборки (числа импульсов усреднения до 1-5) при постоянной температуре ($19\text{ }^{\circ}\text{C}$) воды, фактически отражают динамику формирования устойчивого бимодального распределения ОН осцилляторов по частотам, наблюдаемого в данной работе при увеличении длительности выборки до 100 импульсов усреднения. При этом [4, 5] большой, ~ 35 секунд, по сравнению со временем переключения водородной связи ($\sim 10^{-12}$ секунды), интервал колебаний мог быть обусловлен инерционными процессами, например, локальными флуктуациями плотности [1-3, 9].

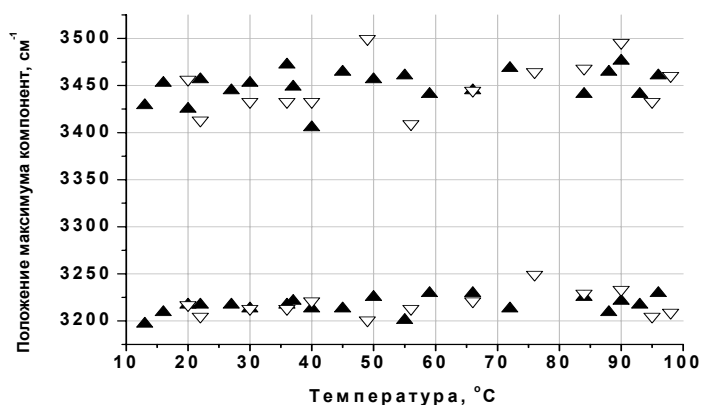


Рис.7. Положение центров льдоподобной (внизу) и тетрамерной компоненты (вверху) в зависимости от температуры при нагреве (сплошные треугольники) и охлаждении (полые).

Таким образом, совокупность данных, установленная при анализе температурной эволюции экспериментальных спектров комбинационного рассеяния в воде, дает основание сделать заключение о существовании льдоподобных молекулярных комплексов в воде вплоть до кипения.

Этот вывод согласуется с результатами работы [12] по изучению воды методом неупругого рассеяния X-пучков, в которой было обнаружено, что звук в воде может распространяться с двумя скоростями, нормальной, ($\sim 1500\text{ м/с}$) и более чем удвоенной, ($\sim 3200\text{ м/с}$). Существенно, что скорость 3200 м/с так называемого «быстрого звука» [12] совпадает с величиной скорости звука во льду Ih. Обнаруженный факт авторы интерпретировали как проявление флуктуации локальной плотности воды обусловленной перестройкой структуры сетки водородных связей.

Впервые, насколько нам известно, нам удалось установить, что коллективная микроскопическая динамика (образование и разрыв водородных связей) водородо-связанных льдоподобных структур в жидкой воде проявляется в виде устойчивой спектральной компоненты 3220 см^{-1} валентной полосы ОН колебаний.

Принимая во внимание, что в воде существуют орто- и пара- спин-изомеры H_2O [13], естественно предположить, что пара-изомеры будут вовлечены в формирование льдоподобных структур, поскольку некоторая доля этих молекул не вращается в основном состоянии в отличие от орто-изомеров, которые вращаются всегда [14]. В соответствии с распределением Больцмана повышение температуры воды будет приводить к уменьшению населенности основного состояния (числа не вращающихся пара-изомеров) и, следовательно, к уменьшению амплитуды компоненты 3220 см^{-1} , что наблюдалось нами (см. рис.6). При этом визуальная оценка отношения амплитуд компонент 3220 см^{-1} и 3450 см^{-1} на рис.6 эволюционирует от $\sim(3:1)$, для льда, к $\sim(1:1)$, для воды после плавления (см. рис. 6), и к величине $\sim(1:3)$, для воды перед ее фазовым переходом в пар. Последнее значение этого отношения коррелирует с известным пара/орто отношением изомеров H_2O в воздухе при комнатной температуре [14]. Отсюда следует, что отношение $\sim(1:1)$, которое достигалось бы в газе при температуре $\sim 20\text{ К}$ [15], является неравновесным при температуре 286 К ($13\text{ }^\circ\text{C}$) (рис.6). Корректность такого соотношения концентрации орто- и пара- спин-изомеров по КР спектрам воды ранее не обсуждалась и, несомненно, требует дополнительного изучения как факта существования устойчивых, но неравновесных по спиновым населенностям состояний. В поддержку такого изучения следует упомянуть, что нарушение равновесности по спиновым состояниям наблюдалась недавно в парах воды над ее поверхностью в виде квазипериодических колебаний поглощения на линиях орто- H_2O (3799 см^{-1}) и пара- H_2O (3801 см^{-1}) спин-изомеров [16]. Следует отметить, что подобный подход оказался плодотворным для изучения рельефа поверхности радаром в микроволновом диапазоне в условиях сильного шума [17].

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов РФФИ 07-02-12209, 08-02-00008, Программы РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ РФ (№. NSh-8108.2006.2).

Литература

1. For a review, Water – A Comprehensive Treatise, Ed. F.Franks, Plenum, New York, 1972; The structure and Properties of Water, Ed. D.Eisenberg and W.Kausman, Oxford Univ., Oxford, 1969; Water Science Reviews, Ed. F.Franks, Cambridge University Press, 1985.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.
3. Зацепина Г.Н., Физические свойства и структура воды, Изд. Московского Государственного Университета, Москва, 1998, 184 с.
4. Pershin S., Two Liquid Water, Physics of Wave Phenomena, **13**(4), 192-208 (2005).
5. M.Pershin S., Harmonic oscillations of the concentration of H-bond in liquid water, Laser Physics, **16**(7), 1-7 (2006).
6. Linesh K.B., and Frenken J.W.M., Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature, Appl.Phys.Lett., **101** 036101 (2008).
7. Nigmatullin R.R., The statistics of the fractional moments: Is there any chance to read "quantitatively" any randomness? J. Signal Process. **86**, 2529–2547 (2006).
8. Pershin S.M., Bunkin A.F., Lukyanchenko V.A., Nigmatullin R.R., Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments, Laser Phys. Lett., **4**(11), 808-813 (2007).
9. Buck U. and Huisken F. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters, Chem. Rev. **100**, 3863-3890 (2000).
10. Першин С.М., Бункин А.Ф. «Скачок» центра и ширины спектральной полосы КР валентных колебаний О-Н при фазовых переходах первого и второго рода в воде, Оптика и Спектр. **85**(2) 209 (1998).
11. Бункин А.Ф., Першин С.М. Патент России, № 98 103249 (1998).
12. Ruocco G. and Sette F. The high-frequency dynamics of liquid water, J. Phys.: Condens. Matter **11**, R259-R293 (1999).
13. Bunkin A.F., Nurmatov A.A., and Pershin S.M., Laser Phys. Lett., **16**, 468 (2006).
14. Tikhonov V.I. and Volkov A.A., Science, **296**, 2250 (2002).
15. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л., ЖЭТФ, **129**, 86-95 (2006).
16. Morre D.J., Orczyk J., Hignite H., Kim C., Regular oscillatory behavior of aqueous solutions of salts related of effects on equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water, J. of Inorganic Biochemistry, **102**(2), 260-267 (2008).
17. Першин С.М., Адикс Т.Г., Лукьянченко В.А., Нигматуллин Р.Р., Потапов А.А., Наблюдение спектральной компоненты льдоподобных комплексов в ОН полосе воды при температуре от $13\text{ }^\circ\text{C}$ до $99\text{ }^\circ\text{C}$, Нелинейный мир, т.7(2), 79-90, (2009).

ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ ВОДА

С.М.Першин

Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М.Прохорова РАН,
Вавилова 38, 119991, Москва, Россия, pershin@orc.ru

АННОТАЦИЯ

Обнаружено новое физическое явление в воде – гармонические колебания гравитационного центра полосы валентных ОН колебаний. Установлено, что период колебаний в дистиллированной воде при нормальных условиях составляет десятки (20-50) секунд, а время затухания колебаний превышает 16 минут. Физический механизм обнаруженного явления обсуждается с использованием двухжидкостной модели воды, применение которой обосновывается экспериментальным фактом расщепления ОН полосы на две доминирующие компоненты 3220 и 3450 см⁻¹, разделенные энергетической щелью ~100 см⁻¹.

ВВЕДЕНИЕ

Предметом настоящего сообщения является обоснование на основе экспериментальных данных гипотезы о независимом существовании в воде двух жидкостей. Обе жидкости состоят из водородосвязанных комплексов молекул H₂O, которые обладают характерными функциями распределения ОН осцилляторов по частотам и формируют интегральную огибающую полосы валентных ОН колебаний. Стимулом работы послужил обнаруженный нами факт существования в воде необычно медленных (характерные времена – десятки секунд) слабозатухающих гармонических колебаний центра ОН полосы по сравнению с ориентационными движениями (пикосекунды) и переключением водородной связи (фемтосекунды). Впервые, насколько нам известно, предпринята попытка установить влияние фактора объективно существующих двух состояний молекул H₂O (орто- и пара- спин-изомеров) в газе и в воде на формирование раствора двух жидкостей в воде.

Известно [1-3], что водяной пар является, в общем случае, смесью независимых фракций орто- и пара-модификаций, переходы между которыми строго запрещены даже при столкновениях [4-7]. В равновесном водяном паре концентрация орто-молекул в 3 раза выше, чем пара-молекул [3]. Такое различие определяется величиной суммы спинов ядер водорода, равного 1 (орто), при параллельной, и 0 (пара) – при антипараллельной ориентации спинов водорода в молекуле, соответственно. Отсюда следует, что пара-изомеры молекулы воды не вращаются в основном состоянии с вращательным квантовым числом $j=0$. Напротив, орто-изомеры вращаются всегда (и в основном вращательном состоянии ($j=1$), энергия которого равна 23.79 см⁻¹) [3-5].

Это отличие было положено в основу объяснения механизма спин-селективной адсорбции пара-изомеров из водяного пара при пропускании через пористый материал с развитой поверхностью [1, 4, 5] и при образовании молекулярных комплексов-димеров H₂O-He, H₂O-CO₂ [2, 3]. Трехкратное [4, 5] и двукратное [8] обогащение паров воды молекулами орто-изомеров на выходе угольного фильтра, а также над поверхностью органических (белок лизоцим и др.) и неорганических соединений [9], показывает, что непрерывно вращающиеся орто-изомеры молекулы воды обладают большей подвижностью, а пара-молекулы характеризуются большей способностью к образованию комплексов.

Известно, что пары воды, обогащенные орто- спин-изомерами молекул воды, конденсируются в жидкость и вымораживаются в лед [4, 5]. Принимая во внимание тот факт, что вода относится к ассоциированным жидкостям с сильным межмолекулярным взаимодействием [10-12], которое обеспечивается водородными связями, естественно ожидать, что конденсация паров, обогащенных орто- спин-изомерами H₂O, будет сопровождаться образованием водородосвязанных комплексов. Пока неясно как в твердой и жидкой фазе сохраняется неравновесное соотношение орто/пара, но при повторном испарении оно воспроизводилось [4, 5]. Повышенная вероятность образования димеров из молекул пара-изомеров воды и других газов H₂O-He, H₂O-CO₂ [2, 3] и связывание с поверхностью [4, 5, 9] дает основание ожидать, что при конденсации паров эта селективность будет также проявляться. При этом с большей вероятностью будут образовываться водородосвязанные комплексы с участием пара-изомеров H₂O (однотипные или с захватом газов и примесей из атмосферы [2-5, 9]), чем орто-изомеров.

Гипотеза о возможности образования жидкостей отдельно из орто и пара спин-изомеров поддерживается существованием орто- и пара- жидкого водорода. Эти жидкости отличаются температурой (t) и скрытой теплотой плавления (ΔH): $t_o = -254.52$ °C (орто- H₂) и $t_p = -259.27$ °C (пара- H₂); $\Delta H_o = 0.197$ и $\Delta H_p = 0.117$ кДж/моль [13]. Заметим, что, несмотря на запрет, имеет место

спин-конверсия орто-водорода в пара-водород при наличии катализатора, которая сопровождается выделением энергии 1.4 кДж/моль. Вода отличается от жидкого водорода наличием водородных связей и высокой температурой жидкого состояния, тем не менее, изложенные выше факты дают основание допустить существование двух независимых состояний жидкой воды с большим временем жизни и двух сортов водородной связи, которые отличаются энергией. Так энергия водородной связи между орто-изомерами молекул, которые всегда вращаются, по-видимому, будет меньше, чем между пара-молекулами, часть из которых может не вращаться при комнатной температуре.

Существование сильной и слабой водородной связи между молекулами H_2O [11] проявляется и при изучении льдов. Известно, что сжатие льдов VI/VII/VIII сопровождается повышением плотности из-за переупаковки атомов кислорода так, что новые связи могут образовываться только «сквозь» стабильные тетраэдрические структуры [14, 15] с сильными водородными связями. Отметим, что структурный переход лед I – лед II рассматривался Зацепиной [12, с.49] как фазовый переход в системе спинов молекул H_2O . Другим фактом существования в воде сильной и слабой водородной связи является увеличение плотности воды до ~ 2.0 гсм⁻³ под давлением [15]. При этом предполагается, что одни комплексы молекул разрушаются, другие сохраняют тетраэдрические структуры без изменения, как во льдах [14]. Существенно, что повышение плотности воды проявляется в деформации спектра комбинационного рассеяния (КР). Так амплитуда низкочастотного плеча ОН полосы увеличивается с возрастанием давления от 200 до 10000 атм [15]. Подобная деформация была установлена недавно и при вариации давления в меньших пределах (1 - 270 атм) [16]. Кроме этого, сдвиг центра ОН полосы в сторону низкочастотного крыла наблюдался нами при сжатии воды в поле акустических импульсов умеренной интенсивности [17].

Таким образом, уменьшение вклада высокочастотного крыла при сжатии воды и льдов [14-17] является спектральным проявлением разрушения, по-видимому, слабых водородных связей, уменьшения их концентрации и комплексов. Напротив, обратная деформация ОН полосы воды наблюдается при ее нагреве: вклад высокочастотного крыла увеличивается [18, 19] и центр полосы смещается в высокочастотную область [20]. При этом считается, что концентрация водородных связей, введенных как параметр порядка в работе [21], также уменьшается. Данное противоречие снимается, если допустить существование в воде сильных водородных связей между пара-молекулами, которые обеспечивают устойчивость тетраэдрических структур при сжатии [14, 15], но преобразуются (их концентрация уменьшается [21]) в слабые водородные связи с повышением температуры (T) [18-21]. Поскольку рост температуры сопровождается перераспределением термической энергии kT (k – постоянная Больцмана) по степеням свободы, то естественно ожидать увеличения амплитуды либрационных колебаний и числа вращающихся молекул [22]. Рентгенографическое исследование воды [23] позволило обнаружить «плечико» на спаде функции радиального распределения после первого, главного максимума в районе 3.2-3.4 Å. Эту аномалию относят к проявлению в воде ансамбля слабосвязанных или свободных молекул, которые, мы полагаем, могут оказаться в состоянии орто-модификации.

Возможность вращения молекул H_2O в воде обсуждалось в ряде работ [22-25]. Так, Гайдук с соавт. [24] провел расчет дисперсии диэлектрической константы и дебаевской релаксации на основе модели воды из двух независимых фракций. При этом одна из жидкостей в его модели обогащена ротаторами и отличается повышенной подвижностью. Mareshal [22], опираясь на оптические измерения, предложил разложить спектр КР на две компоненты, одна из которых отражает наличие «низкотемпературных» молекул, а другая – «высокотемпературных». Последние, по его мнению, являются одноосными ротаторами. Однако сообщений о прямом наблюдении в воде вращательного движения молекул пока не было.

Недавно [26, 27], методом четырехфотонной спектроскопии, впервые, насколько нам известно, удалось обнаружить вращательные резонансы молекул H_2O в жидкой воде. Эти результаты подтверждают гипотезу [22, 24] о существовании вращения молекул в воде при нормальных условиях. В спонтанном комбинационном рассеянии (КР) спектральным проявлением повышенной подвижности «горячих» [22, 24] молекул, по-видимому, является высокочастотное крыло ОН полосы, а также «узкий» пик на нем в области частоты ОН колебаний (~ 3680 см⁻¹) слабосвязанных молекул [28]. Нагрев воды приводит к увеличению статистического веса высокочастотного крыла [18, 19] и смещению центра полосы с коэффициентом ~ 1 см⁻¹град⁻¹ [20]. Зная этот коэффициент, можно проводить измерение температуры [20] воды по спектру КР без термометра.

Однако, при фазовом переходе лед-вода и разрушении кристаллической структуры льда однозначное соответствие «центр-температура» нарушается, которое проявляется как «скачок» центра ОН полосы на ~ 150 см⁻¹ вследствие увеличения вклада высокочастотного крыла [18].

Подобный ($\sim 40 \text{ см}^{-1}$) скачок наблюдался нами в переохлажденной до -1°C воде [29]. Существенно, что после этого скачка положение центра медленно (~ 6 минут), по сравнению с пикосекундным масштабом времени переключения водородной связи [10-12, 22-25], эволюционировало по аperiодической кривой «перегрев на $\sim 9^\circ\text{C}$ ($+9 \text{ см}^{-1}$) – переохлаждение на $\sim 4^\circ\text{C}$ (-4 см^{-1})» относительно равновесного значения при $\sim 0^\circ\text{C}$ (см. рис.1, взятого из работы [29]). Наличие скачка и переколебаний центра без изменения агрегатного состояния показывает динамику концентрации водородных связей [21], которую можно рассматривать как «структурный нагрев-охлаждение», введенный Самойловым [10, стр. 86].

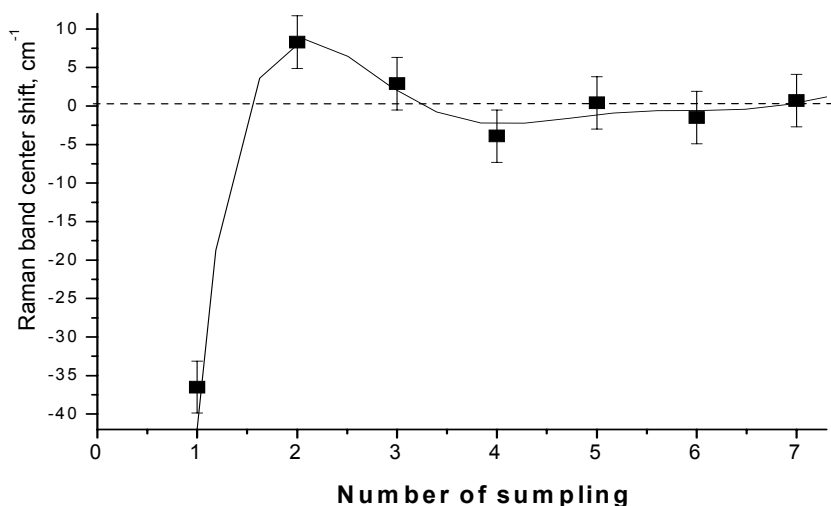


Рис.1. Колебания центра ОН полосы с увеличением номера измерения в воде, переохлажденной до -1°C .

До настоящего времени оставалось неясным, является ли этот процесс «перегрева-переохлаждения» следствием возмущения переохлажденной воды оптическим импульсом или это фундаментальное свойство воды, которое проявляется при любой температуре. В данном сообщении показано, что подобная эволюция центра полосы устойчиво наблюдается в воде и при комнатной температуре. Более того, наблюдаемый процесс «перегрева-переохлаждения» аппроксимируется гармонической функцией с периодом 35 ± 13 секунд без заметного затухания за время ~ 16 минут.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проводились на КР спектрометре обратного рассеяния в воде одного 10 нс импульса или цуга импульсов второй гармоники Nd:YAG лазера, разделенных в цуге секундным интервалом [20, 21, 28-30]. Излучение лазера фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 8 см в кювету с водой комнатной температуры. Объем каустики пучка в кювете, из которого собиралось излучение КР, можно аппроксимировать цилиндром диаметром 0.2 и длиной 3-4 мм. Если принять размер элементарного объема, занимаемого молекулой воды, в виде кубика со стороной $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ см, то выделенная часть каустики пучка будет содержать порядка $\sim 10^{19}$ молекул воды, отклик которых формируют сигнал КР за время действия 10 нс импульса лазера. Интенсивность излучения в экспериментах была разной: 350, 35, 15 и 1-2 МВт см^{-2} . Сигнал КР фокусировался на вход полихроматора и регистрировался диодной линейкой со стробируемым усилителем яркости перед ней. Спектральное разрешение составляло (13-15) см^{-1} на элемент диодной линейки. Результаты с малой интенсивностью импульсов были получены при регистрации сигнала на охлаждаемую диодную матрицу.

Заметим, что импульсный КР спектрометр отличается от стандартных на основе непрерывного аргонового лазера с мощностью 100-800 мВт [18, 19]. Он позволяет (1) – значительно уменьшить среднюю мощность облучения образца (до 10^6 раз при низкой частоте повторения импульсов [20, 28]), а также (2) – проводить «стробоскопическую» подсветку исследуемого процесса, если в нем присутствует переменная и регулярная составляющая [29].

В такой схеме были зарегистрированы КР спектры с глубокой модуляцией огибающей ОН полосы [28-30] при рассеянии коротких цугов импульсов. Было установлено, что два спектральных мотива – подобноподобные спектры, с экстремумом на низкочастотном крыле, и спектры нагретой воды, с экстремумом на высокочастотном крыле [18, 19], доминируют среди остальных. Пример таких спектров,

записанных друг за другом через 10-12 секунд при облучении воды цугами из 8 импульсов с интенсивностью $35 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, приведен на рис.2. Пунктирной линией показана аппроксимация льдоподобного [10-12] спектра (толстая линия) гауссовым контуром для определения положения гравитационного центра ОН полосы [20, 21]. Ранее [29] было установлено, что увеличение числа импульсов в цуге от 2 до 128 приводит к смещению центра в сторону низких частот («структурное переохлаждение и упорядочивание»), как при термическом охлаждении воды [10-12, 20, 21].

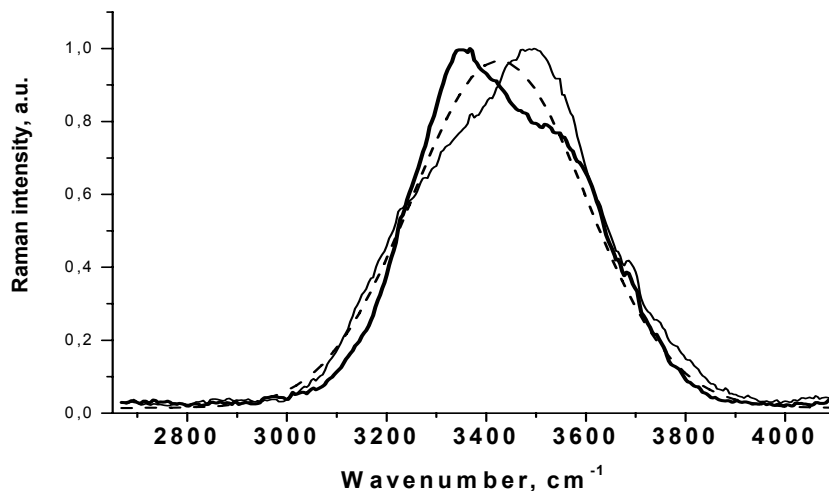


Рис.2. Два спектра КР цугов из восьми импульсов в воде, записанные последовательно через 10 с. Пунктирная линия – гауссиан аппроксимации льдоподобного (толстая линия) спектра для определения положения гравитационного центра ОН полосы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.3 и рис.4 представлены зависимости положения центра ОН полосы от времени наблюдения при зондировании воды двухимпульсными цугами (левая панель рис.3) и цугами из 8-ми импульсов (правая панель рис.3) с интенсивностью $350 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис.3а и 3с) и $35 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис.3б и 3д). На рис.4 показаны результаты обработки спектров двух последовательных серий измерений с интервалом 30-35 с между ними при интенсивности импульсов $15 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ в двухимпульсных цугах.

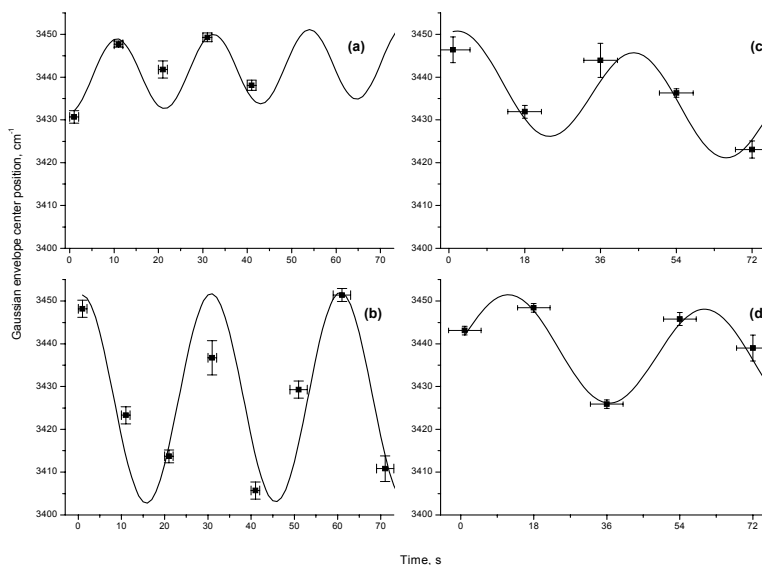


Рис.3. Вариация от времени положения центра ОН полосы (квадраты) КР в воде цугов из двух (левая панель) и 8-ми (правая панель) импульсов с интенсивностью $350 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ((a) и (c)), а также – $35 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ((b) и (d)), соответственно. Линия – синусоида с периодами – 22 с (рис.2 а); 31.5 с (рис.2 b); 42 с (рис.2c) и 48 с (рис.2d), соответственно.

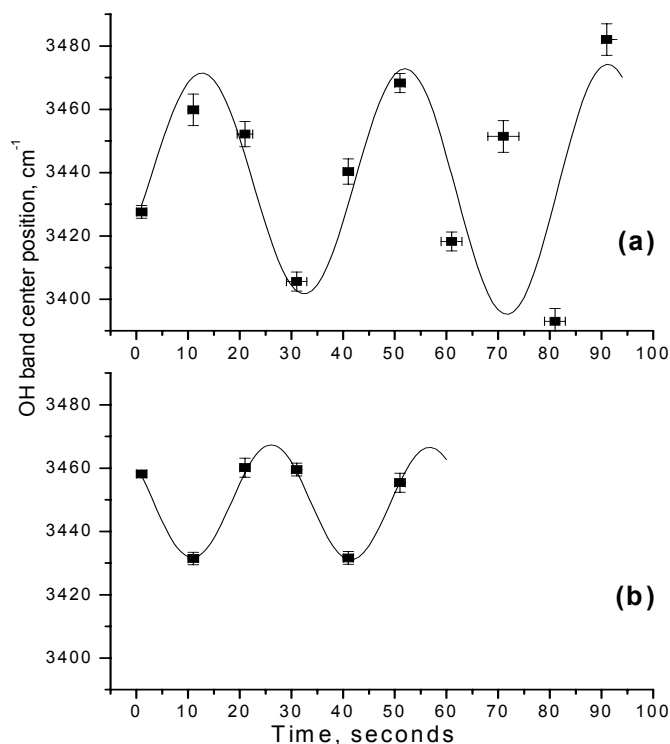


Рис.4. Зависимость от времени положения центра ОН полосы (квадраты) КР в воде цугов из двух импульсов с интенсивностью 15 МВт см²: (а) – первая серия измерений, (б) – вторая серия. Линия – синусоида с периодами – 39 с (рис.3 а) и 31 с (рис.3 б), соответственно.

Для удобства анализа все графики построены в сопоставимом масштабе по обеим осям. Интервал между экспериментальными точками определялся временем записи файла данных (~9-11 секунд) и длительностью цуга. Заметим, что 3-я и 4-я точки на рис.3d отражают положения центра спектров, которые показаны на рис.2. Отчетливо видно, что центр льдоподобного спектра рис.2 (толстая линия) смещен относительно среднего значения на 8-10 см⁻¹ в низкочастотную сторону (что эквивалентно охлаждению на ~ 8-10 °С [20, 21] или локальному переохлаждению), а другого спектра – в высокочастотную область (зона перегрева, разупорядочивания).

Общим и основным признаком эволюции положения центра ОН полосы за время измерения (t) является то, что экспериментальные точки всех серий измерений укладываются на гармоническую зависимость вида

$$S = A \sin(\omega t \pm \varphi) \quad (1)$$

где A – амплитуда отклонения центра от равновесного, среднего значения, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота колебаний центра, f – частота колебаний в Гц, φ – фаза колебаний в момент начала измерений.

Другим характерным признаком является фактор влияния лазерного излучения на спектральный отклик воды, который проявляется в уменьшение амплитуды и периода колебаний при повышении интенсивности импульсов лазера (рис.3). Увеличение числа импульсов в цуге с 2 до 8-ми (рис.3b и 3d) также приводит к уменьшению амплитуды колебаний. Подобное уменьшение наблюдалось при одинаковых режимах облучения (рис.4b) возможно как следствие суммарной дозы облучения за время первой серии измерений (рис.4a). Заметим, что максимальное значение смещения центра от равновесного положения (точки в конце измерения на рис.4a) практически совпадало с величиной «скачка» в 40 см⁻¹ при переохлаждении воды до -1 °С [28] (см. рис.1).

КОЛЕБАНИЯ ЦЕНТРА ОН ПОЛОСЫ

С целью уменьшения степени влияния оптического поля на воду был проведен эксперимент облучения воды одиночными импульсами малой интенсивности, 1-2 МВтсм², как предлагалось ранее [28, 29]. В течение ~16 минут было записано 100 спектров с интервалом порядка 10 секунд между ними. Спектры КР регистрировались на охлаждаемую до температуры -20 °С диодную матрицу с электронно-оптическим усилителем перед ней. Из-за низкой энергии (~50 мкДж) лазерных импульсов ОН полоса имела несколько необычный вид. Она была сильно изрезана по сравнению с огибающей спектра КР на рис.2, что не позволяло проводить ее аппроксимацию гауссовой кривой. Характерный вид двух спектров (№70 и 80), которые более похожи на спектры малоразмерных кластеров воды в молекулярных пучках [31], показан на рис.5a. Сравнение спектров на рис.5a показывает, что относительно центра полосы (отмеченного стрелкой в области ~3350 см⁻¹), расчет которого будет приведен ниже, спектр №70 (толстая линия) обогащен высокочастотными компонентами в отличие от спектра №80 (тонкая линия) в котором, напротив, более заметен вклад низкочастотных компонент. Такая спектральная неоднородность отклика, а также снижение амплитуды и вероятности выбросов вне полосы (дисперсия σ числа отсчетов N сигнала КР - $\sigma = N^{1/2}$ показана символом ошибки) не может быть следствием только тепловых флуктуаций

чувствительности элементов приемника и усилителя яркости. По нашему мнению эти признаки отражают перераспределение энергии колебательно-вращательных переходов.

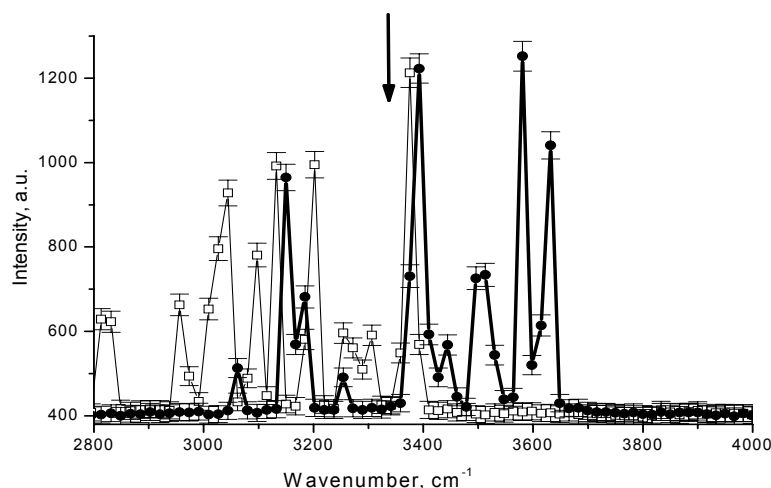


Рис.5а. Спектры КР в воде из серии 100 спектров, записанных с интервалом 10-11 секунд: (а)- спектры №70 (толстая линия), №80 (тонкая).

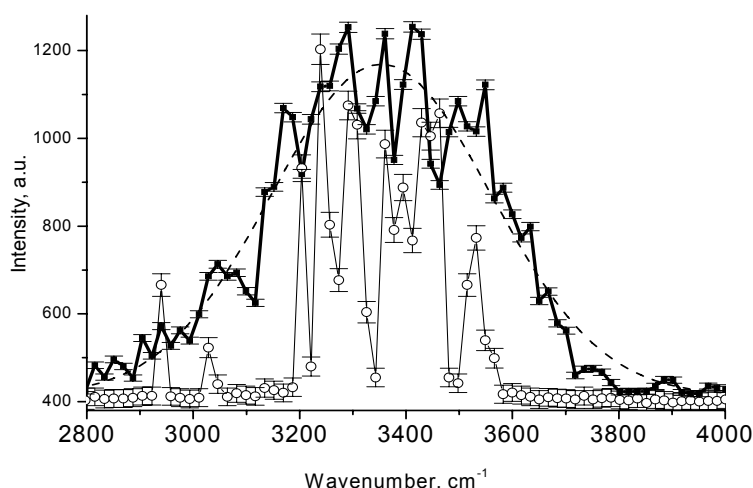


Рис.5б. Спектры КР в воде из серии 100 спектров, записанных с интервалом 10-11 секунд: б- спектр №60 (тонкая линия) и спектр, усредненный по 100 импульсам (толстая), и его аппроксимация гауссианом (пунктир).

Для вычисления эволюции центра ОН полосы была предложена следующая процедура. Сначала было проведено усреднение спектров по всем 100 измерениям (толстая линия, рис.5б) и определено положение центра усредненной огибающей полосы по максимуму гауссовой кривой аппроксимации (см. рис.5б, пунктир). Некоторые спектры из всей серии, например, №60 (тонкая линия, рис.5б), были более симметричны и похожи на усредненный спектр, чем другие (см. рис.5а). Отметим, что после усреднения по 100 импульсам модуляция огибающей уменьшается, но остается больше, чем при усреднении по 8-ми импульсам умеренной интенсивности (рис.2).

Затем значения каждого спектра в области частот 2800-4000 cm^{-1} были разделены на высокочастотное (blue) и низкочастотное (red) крыло ОН полосы относительно измеренной частоты центра. Амплитуды спектральных компонент крыла blue и red были просуммированы. Сумма чисел отсчетов Σ_{blue} и Σ_{red} каждого спектра была статистически значимой и варьировалась в пределах 6000-18000. Это позволило изучать эволюцию положения центра ОН полосы по величине отношения

$$R = \Sigma_{blue} / \Sigma_{red} \quad (2)$$

В нашем случае сильной модуляции ОН полосы такой подход статистически более представительный, чем отношение амплитуд двух выбранных компонент в стоксовом и антистоксовом крыле полосы, который применялся для анализа температурной деформации полосы [32].

Зависимость величины R от номера измерения показана на рис.6а (квадраты) вместе с кривой гармонических колебаний (тонкая линия).

Синусоида сглаживается при ее вычислении с меньшим шагом аргумента после перехода к зависимости от времени измерения (рис.6б и 6с). На рис.6б и рис.6с показаны 25 первых (б) и 25 последних (с) из 100 измерений спектра (рис.6а).

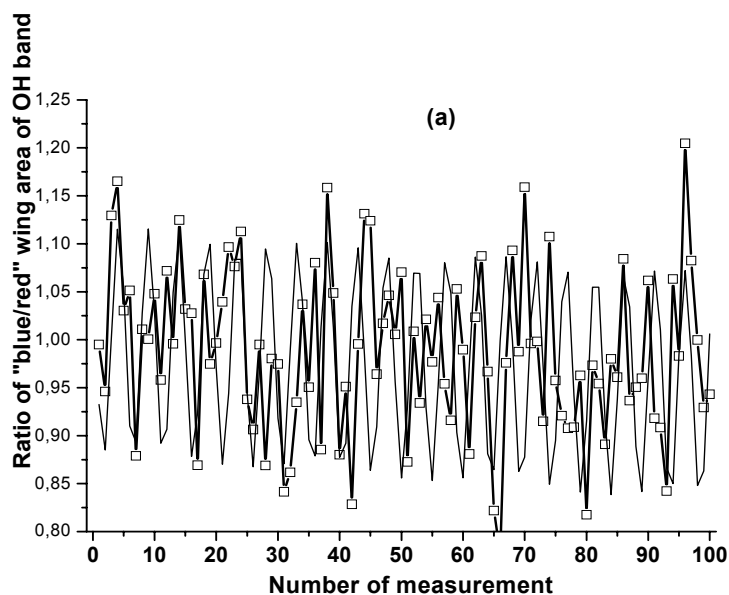


Рис.6а. Зависимость величины отношения высокочастотного и низкочастотного крыла ОН полосы КР импульса с интенсивностью 2 МВт см^2 в воде: (а) - от номера измерения;

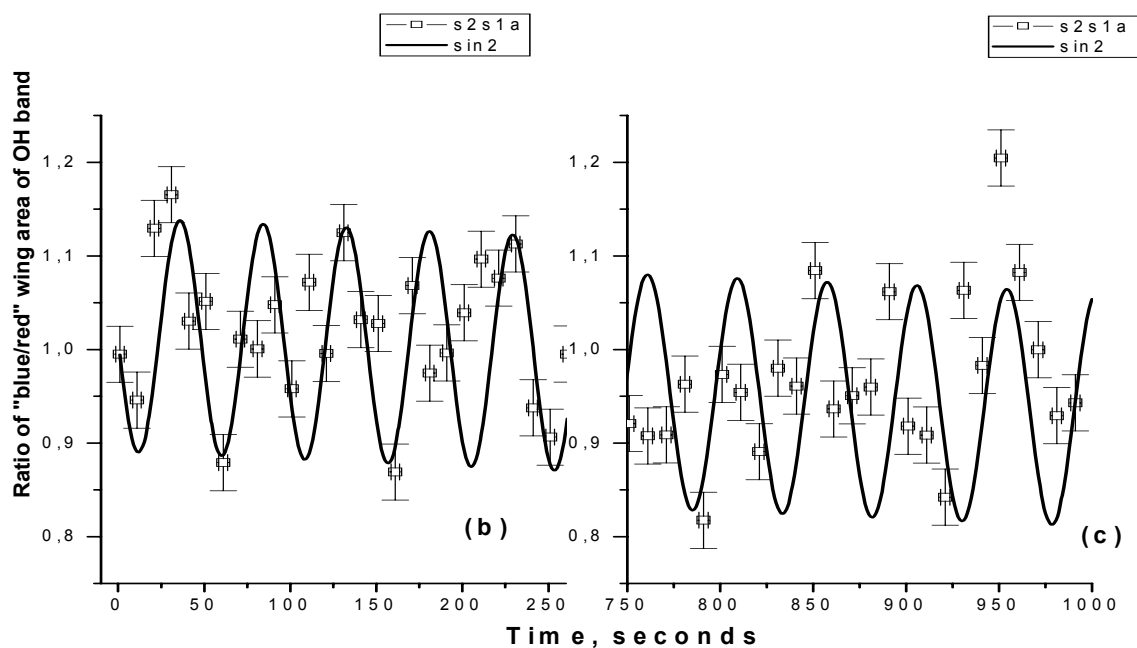


Рис.6б, с Зависимость величины отношения высокочастотного и низкочастотного крыла ОН полосы КР импульса с интенсивностью 2 МВт см^2 в воде: (б) и (с)- от времени измерения (квадраты). Аппроксимация зависимости синусоидой с периодом 48 с (линия).

Как видно из рис.6 положение центра ОН полосы от времени описывается гармонической функцией в пределах точности измерения. Заметим, что «центры» спектров №60, 70 и 80, показанных на рис.5, как и следовало ожидать, расположены вблизи среднего значения (№60) и смещены от него в разные стороны (№70 и 80), соответственно. При этом отчетливо проявляется увеличение периода колебаний до 48 секунд и медленное смещение среднего, равновесного значения центра в сторону меньших частот. Наблюдаемый тренд (рис.6а) указывает на еще одно неизвестное ранее явление – нетривиальный эффект «переохлаждения-упорядочивания», который отражает понижение энтропии [10-12] без изменения температуры воды в поле лазерных импульсов малой мощности ($1-2 \text{ МВтсм}^2$), следующих с частотой $\sim 0.1 \text{ Гц}$.

Подобный сдвиг центра наблюдался и в предыдущих опытах на коротких временных отрезках (см. рис.3б, с, d и рис.4). Заметим, что этот процесс «вымораживания» «горячих» молекул [24] оказывается

более эффективным, чем нагрев воды из-за незначительных [10-12], но конечных потерь энергии излучения, которые отсутствуют только в сверхпроводниках. В сильном поле (рис.3а) наблюдается небольшой сдвиг центра в сторону высоких частот. Ранее [33] нами было установлено, что повышение средней мощности (частоты следования импульсов с 1 до 8 Гц) облучения воды, а также льда, сопровождается сдвигом центра в сторону высоких частот почти на 20 см^{-1} . Этот сдвиг был интерпретирован как результат «структурного перегрева» вследствие разрыва водородных связей без расплава льда, поскольку поглощенной энергии излучения было недостаточно, чтобы нагреть воду на доли градуса при расчете температуры в адиабатическом приближении без учета потерь.

Наблюдаемый тренд обогащения спектра низкочастотными компонентами может быть следствием торможения вращения молекул при суммарном действии двух механизмов: (1)-выстраивания дипольных молекул (molecule alignment in a laser field of linearly polarized laser pulse) в линейно-поляризованном поле лазерных импульсов [34] и (2)- стрикционного давления в оптическом пучке. Отметим, что повышение динамического давления в воде в поле акустических импульсов [17] и статического давления [15, 16, 25] сопровождается сдвигом центра полосы именно в низкочастотную область.

Анализируя периодические колебания центра полосы (рис.6), естественно ожидать, что спектры КР в точках максимального отклонения от равновесного положения будут иметь вид наиболее характерный для переохлажденной и перегретой воды. Для проверки этого предположения была проведена выборка нескольких спектров из 100, у которых центр смещен вверх (пп. 22, 44, 68, 70, 74, 86, 94, 96) и вниз (пп. 17, 31, 32, 42, 61, 66, 80). Спектры, усредненные по этим выборкам, показаны на рис.7 точками и тонкой линией, соответственно.

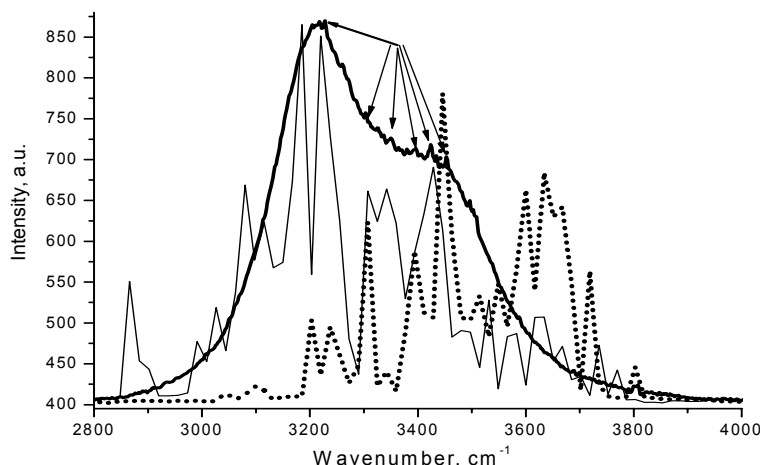


Рис.7. Спектры КР одиночных импульсов в воде из серии 100 спектров, усредненные по выборке 7 и 8 спектров, центр ОН полосы которых смещен в область низких (тонкая линия) и высоких (точки) частот. Спектр КР цуга из 32 импульсов во льду *Ih* (толстая линия) из работы [20]; стрелками отмечены спектральные особенности огибающей, частоты которых совпадают с компонентами КР в воде (тонкая линия и точки).

Примечательно, что спектр «переохлажденной» воды (тонкая линия) практически подобен спектру льда (толстая линия) [10, 12, 15, 20, 25, 29] с характерным экстремумом на 3200 см^{-1} , в котором незаметен вклад ОН колебаний свободных молекул в области 3650 см^{-1} . Напротив, эти колебания дают основной вклад в спектр «перегретой» воды (толстая линия). Заметим, что менее выраженный пик в этой области наблюдался нами ранее вначале измерений серии спектров рассеяния импульсов умеренной интенсивности [28, 30]. На рис.2 вклад ОН колебаний в формирование огибающей полосы также различим.

Сравнение рис.2 и рис.7 показывает, что выборка спектров выделенного состояния (переохлаждение-перегрев) при одинаковом числе усреднения подчеркивает характерные особенности спектрального оклика воды в этих состояниях. Более того, наблюдается практическое совпадение огибающей спектра КР во льду (этот спектр был записан в Рио де Жанейро в 1997г. [20] на импульсном КР спектрометре при усреднении по 32 импульсам) со спектром воды, полученным недавно при комнатной температуре, (тонкая линия на рис.7) даже в деталях, отмеченных набором стрелок на рис.7. Из этого совпадения следует, что в макро-объеме воды, ограниченном зондирующим пучком лазера, реально существуют льдоподобные структуры как в кристаллическом льду [10] не только при

температуре -1°C [29], но и при комнатной. Эти структуры в моменты «глубокого переохлаждения» могут служить центрами спонтанной кристаллизации в соответствии с гомогенной моделью. Последующее разрушение водородосвязанных льдоподобных структурных комплексов в воде сопровождается повышением концентрации свободных и слабосвязанных молекул, что проявляется в появлении резонанса на частоте 3650 см^{-1} (точки на рис.7).

ЗАТУХАНИЕ КОЛЕБАНИЙ ЦЕНТРА ОН ПОЛОСЫ

Физический механизм начального отклонения центра спектра КР от равновесного положения до конца пока неясен. Его колебания показывают, что вода, как физический объект, может быть нестабильным в течение десятка секунд и требует длительного времени усреднения измеряемых параметров. Примечательным фактом является также отсутствие заметного затухания амплитуды колебания центра ОН полосы как за 100 с (рис.3 и рис.4), так и за 16 минут (рис.6).

Данная особенность дает основание полагать, что колебания стимулированы и поддерживаются притоком энергии, как в открытых неравновесных системах [35]. Возможно это так. Поскольку колебания являются периодическими, их нельзя рассматривать как проявление только тепловых флуктуаций концентрации водородных связей [21] без внешнего источника модуляции. При наличии такого источника данный процесс можно считать «физическими часами» по аналогии с «химическими часами» Белоусова-Жаботинского [36]. В работе Хмелевской [36] приведен интересный пример открытой неравновесной системы в виде цилиндра из плутония с колебаниями длины, период (10-40 часов) которых зависит от концентрации Pu^{238} . Стабильность «часов» позволяет реализовать режим «стробоскопической подсветки», при котором спектры КР регистрируются через отрезок времени равный или кратный периоду колебаний. В этом случае смещение центра, отражающее состояние воды, будет иметь какое-то фиксированное значение. Подобный стробоскопический эффект наблюдался нами ранее [28], когда изучалась зависимость положения центра ОН полосы от интенсивности и дозы облучения, показанная на рис.8.

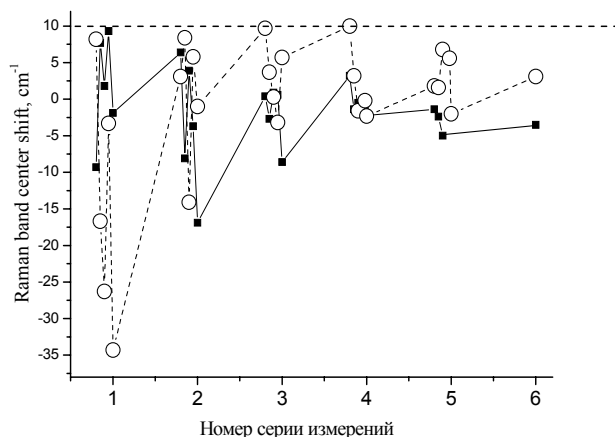


Рис.8. Эволюция положения центра ОН полосы от номера серии измерений при КР цугов разной длительности из 2, 8, 16, 32, 64 и 128 импульсов интенсивностью 35 МВт см^2 (круги) и 350 МВт см^2 (квадраты), соответственно.

Из рисунка видно, что вначале первых четырех серий измерений вода находилась в «перегретом» состоянии, поскольку центр ОН полосы был максимально смещен в высокочастотную область (отмечена пунктиром). Заметим, что интервал между сериями измерений варьировался в пределах 30-35 сек [28]. Эта величина согласуется с периодом 31.5 секунд гармонических колебаний центра ОН полосы на рис. 3b, измеренного нами позднее при тех же условиях эксперимента. Такое совпадение поддерживает гипотезу о «часах» и дает возможность проведения интересного эксперимента с параметрической подкачкой колебательного процесса в момент максимального «переохлаждения», чтобы усилить тенденцию сдвига центра в сторону низких частот (см. рис.6) и достичь максимального «переохлаждения».

Отсюда следует, что воде независимо от нас существуют периодические колебания центра ОН полосы, отражающие процесс обмена между двумя состояниями воды. Малый коэффициент затухания амплитуды колебаний дает основание предположить, что такой обмен может сопровождаться перестройкой структуры водородных связей части молекул без изменения внутренней энергии всего ансамбля молекул в растворе двух жидкостей как при фазовом переходе второго рода. Заметим, что энергия спин-спиновых и спин-орбитальных взаимодействий $\sim 10^{-24}$ эрг [37] или $10^{-7} kT$ [38], которые могут сопровождать орто-пара переходы в воде, на 10 порядков меньше тепловой 10^{-14} эрг и не будут заметно влиять на диссипацию энергии ансамбля. Возможно именно

поэтому в воде при комнатной температуре спонтанно протекают процессы самоорганизации и формируются ячейки Рэлея-Бенара [39]. При этом разная фаза колебаний в начале разных измерений (см. рис.3-6) также указывает на то, что колебания существовали до начала зондирования воды импульсами лазера. Тем не менее, некоторое влияние нерезонансного оптического излучения (532 нм) на спектральный отклик воды все-таки имеется. Оно проявляется в изменении периода колебаний и в наличии тренда смещения центра.

С другой стороны, обнаруженный спектр вращения молекул H_2O и OH в воде [26, 27] позволяют допустить возможность существования проникающего низкочастотного излучения внешнего источника энергии, который является необходимым признаком открытых неравновесных систем [35, 36]. Таким источником резонансной подкачки либрационных и вращательных движений в воде может служить когерентное излучение галактических мазеров на вращательных переходах молекул *орто*- H_2O и OH в тера- и субтерагерцовой области частот. Например, излучение гигантского облака гидроксила в космосе на частоте 1.667 ГГц (длина волны ~18 см, мощность $\sim 10^{30}$ эрг/с) [6], проникает в лабораторию подобно излучению несущей частоты мобильных телефонов. Возможно, именно суточная вариация интенсивности этого излучения поддерживало суточную цикличность модуляции интенсивности как спонтанной, так и индуцированной люминесценции водных растворов глицилтриптофана, зарегистрированную авторами работы [40]. Примечательно, что затухание амплитуды этой модуляции практически не проявляется за время измерений в течение 20 дней.

Двухуровневое приближение. Период гармонических колебаний («перегрев-переохлаждение») центра OH полосы (35 ± 13 с) в $\sim 10^{12}$ - 10^{13} раз превышает характерное время перескока протона по линии водородной связи и ориентационной релаксации диполей [10-12, 22-25]. Такое отличие указывает на существование в воде двух доминирующих состояний водородосвязанных комплексов или двух жидкостей с большим временем жизни, отличающихся распределением колебательно-вращательной энергии по осцилляторам в каждом состоянии (см. рис.2). Обозначим относительную долю первого состояния, определяемую вкладом высокочастотного крыла OH полосы, как r , тогда доля нижнего состояния (низкочастотное крыло) будет определяться как $(1-r)$. Из экспериментальных зависимостей следует, что при заданной температуре T эти величины могут быть представлены в виде суммы равновесного значения $r_e(T)$ и его переменной части $\Delta r_e(T, t, I, f)$. Временной тренд сдвига центра задается коэффициентом $\delta(T, t, I, f)$, который учитывает фактор влияния излучения лазера на воду и зависит от параметров импульсов зондирования (интенсивности, I , и частоты следования, f):

$$r(T, t, I, f) = r_e(T) \pm \Delta r_e(T, t, I, f) \pm \delta(T, I, f) t \quad (3)$$

$$1 - r(T, t, I, f) = 1 - [r_e(T) \pm \Delta r_e(T, t, I, f) \pm \delta(T, I, f) t] \quad (4)$$

Из соотношения (3) и (4) следует, что отношение равновесных значений $r_e(T)(1-r_e(T))^{-1}$ подобно отношению концентрации водородных связей [21] и описывает наблюдаемое [20] смещение центра OH полосы. Ранее [41] был проведен расчет коэффициента температурного сдвига центра OH полосы по эволюции отношения $r_e(T)(1-r_e(T))^{-1}$, которая была представлена в виде двух перекрывающихся уровней с больцмановским распределением населенностей (представление OH полосы в виде суммы двух гауссиан оказалось удобным и при изучении свойств воды под давлением [15, 25]). Рассчитанный нами коэффициент удовлетворительно совпадал с наблюдаемым значением сдвига центра OH полосы в сторону высоких частот при повышении температуры [20, 21]. Это указывает на то, что повышение термической энергии kT является определяющим фактором увеличения населенности верхнего уровня или доли одной из двух жидкостей в воде, величины которых описываются больцмановской статистикой.

Естественно ожидать, что при приближении температуры воды к точке кипения отношение «населенностей верхнего и нижнего уровня» $r_e(T)(1-r_e(T))^{-1}$ будет стремиться к некоторому значению. Скорее всего, это значение будет близким отношению 3:1, определяемому равновесной концентрацией орто/пара спин-изомеров молекул H_2O в газовой фазе. Регистрация в жидкой воде узких резонансов, отнесенных к вращательным переходам (3_{03} - 3_{12} , 36.5 см $^{-1}$ и 0_{00} - 1_{11} , 37.1 см $^{-1}$) орто/пара молекул H_2O [42], допускает экспериментальную проверку этой гипотезы при изменении температуры воды. Недавно нами было установлено по измерению орто/пара отношения, что вода при нормальных условиях является неравновесной по спиновой температуре жидкостью [43].

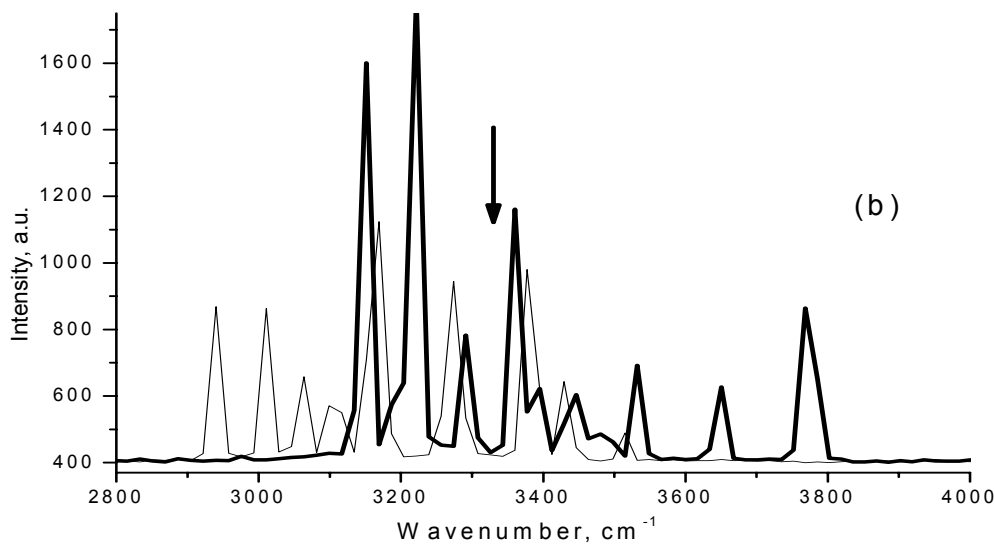
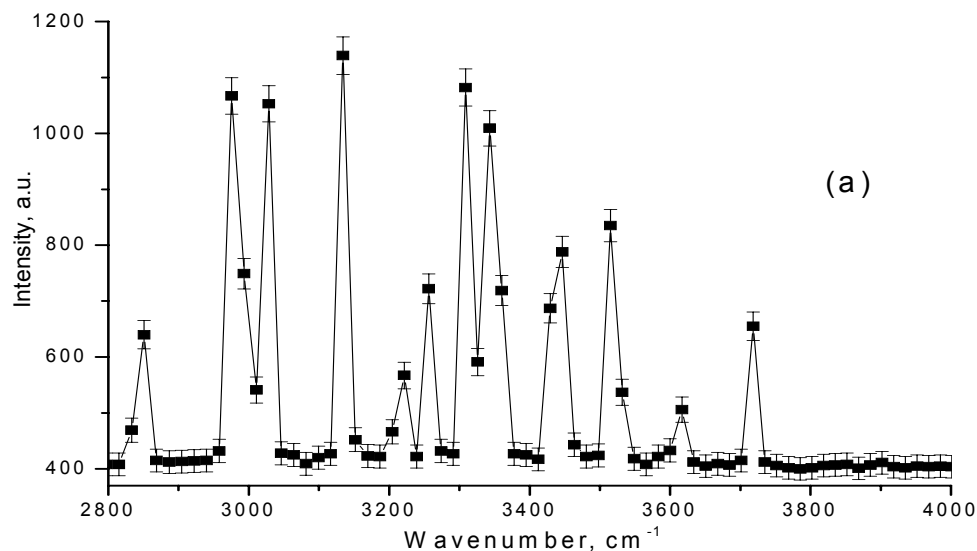
РАСЩЕПЛЕНИЕ OH ПОЛОСЫ

Анализ эволюции огибающей OH полосы в двухуровневом приближении был обусловлен возможностью ее аппроксимации двумя гауссовыми контурами со смещенными центрами [15, 25, 41]. Характерное плечо на низкочастотном крыле полосы (см. рис.2, тонкая линия) допускало такую,

двухконтурную, и более сложную аппроксимацию [10, 12, 23]. Сравнительно недавно в некоторых спектрах КР (см. рис.2а и рис.3b в работе [30]) при рассеянии двух импульсов умеренной мощности (35 МВтсм^2) наблюдалось более отчетливое разделение ОН полосы на две спектральные компоненты с глубоким минимумом между ними (~ 0.6 от максимального значения). Такое значение минимума удовлетворяет критерию Рэлея по спектральному разрешению дублета (двух уровней) и указывает на то, что в некоторые отрезки времени в зондируемом объеме воды существуют ансамбль молекул с бимодальной, двугорбой функцией распределения по осцилляторам, ширина которых в эти моменты заметно меньше ширины ОН полосы.

Существенно, что дальнейшее уменьшение мощности и числа импульсов зондирования позволяет наблюдать спектры КР (рис.5а), которые имеют отчетливо регистрируемый энергетический зазор между двумя состояниями (уровнями). Анализ серии из 100 спектров показал, что такие состояния бывают весьма устойчивы и воспроизводятся не только в одиночных (рис.5а), но и в нескольких последовательных измерениях. На рис.9 показаны семь спектров КР (nn. 31-37), зарегистрированных последовательно через ~ 10 секунд один за другим.

В пяти (в течение ~ 40 секунд) из них (nn.32-36) отчетливо наблюдается минимум в середине ОН полосы. Причем в трех последовательных спектрах (nn. 34-36, рис.9с) энергетический зазор составляет заметную величину ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) и практически не изменяется, несмотря на вариации спектральных компонент в крыле ОН полосы. Появление спектральных компонент сравнимой амплитуды на месте зазора в центре полосы (см. рис.9а и рис.9d) показывает, что элементы диодной матрицы и усилителя яркости не отличаются по чувствительности в пределах ошибки измерения.



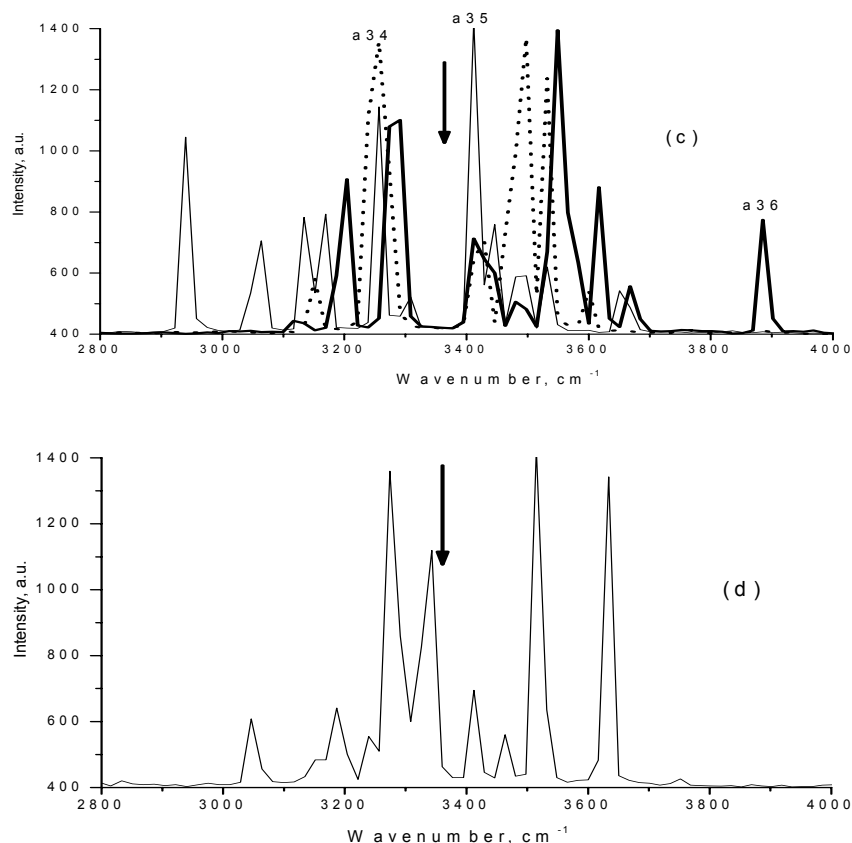


Рис.9. Серия спектров КР одного импульса в последовательных измерениях пп. 31...37, следующих через 10 секунд: (а)- п.31; (б)-п.32(тонкая линия) и п.33(толстая); (с)-пп.34...36, п.34(пунктир), п.35(тонкая линия), п.36(толстая); (д)- п.37. Стрелкой отмечено положение энергетического зазора.

Естественно предположить, что если наблюдаемый энергетический зазор или барьер является спектральным проявлением реального физического распределения колебательно-вращательной энергии в двух состояниях воды с большим временем жизни, то его можно зарегистрировать при рассеянии цуга из нескольких (3-5) импульсов малой интенсивности. Такие измерения были проведены через несколько дней в той же схеме. На рис.10 (а, б, с) показаны спектры, записанные последовательно, при рассеянии цуга из 7 (рис.10а) и 9 импульсов (рис.10б, с), соответственно. Импульсы в цугах были разделены секундным интервалом. Пауза между спектрами составляла ~10 секунд. Из рис.10а видно, что в течение первых 6 секунд измерения в воде наблюдалось два состояния, разделенных энергетическим барьером, несмотря на интегрирование по относительно большому объему при зондировании импульсом ~10 нс. В течение 10 секундной паузы до следующего измерения и во время (8 с) измерения эти состояния существовали, по-видимому, еще раздельно (рис.10б). Затем (рис.10с), после ~34 секунд с момента начала измерений, функция распределения каждого состояния начинает уширяться, энергетический барьер уменьшаться, а состояния перемешиваться.

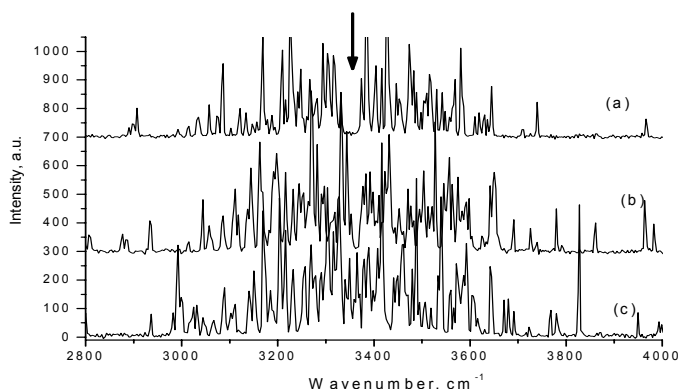


Рис.10. Спектры КР в воде цугов импульсов, следующих с интервалом 1с между импульсами и 10 с между цугами: (а)- 7 импульсов; (б)- 9 импульсов и (с)-9 импульсов.

«ПЕРЕГРЕТАЯ» НЕРАВНОВЕСНАЯ ВОДА

Сравнительно недавно [44] нами было обнаружено долгоживущее (не менее года) состояние воды, в котором доля высокочастотного крыла ОН полосы была больше, чем в контрольном образце дистиллированной воды. Было установлено, что центр ОН полосы дистиллированной воды после ее испарения в кавитационном фонтане и последующей конденсации смещается в сторону высоких частот на $10\text{--}12\text{ см}^{-1}$. Подобное смещение наблюдалось также в коммерческой воде Penta, которая после дистиллирования подвергалась «кавитационной» обработке в камере, затем охлаждалась до 4°C и разливалась в бутылки [45]. Такой сдвиг указывает на «перегрев» воды на $10\text{--}12^\circ\text{C}$ и увеличение доли жидкости повышенной мобильности (см.рис.7, точки), обогащенной ротаторами [22, 24]. Естественно ожидать, что повышение мобильности молекул должно проявиться в повышении растворяющей способности воды как при термическом нагреве. Это свойство было достоверно установлено по увеличению скорости растворения кристаллов оксалата кальция (основной компонент почечных камней) в «кавитационно обработанной» воде [46]. Помимо этого, такая обработка воды приводила к уменьшению ее удельного сопротивления до $4\text{--}6\text{ МОмсм}$ без изменения параметра pH [47], как и при удалении растворенных газов [48].

Существенно, что сдвиг центра полосы на $10\text{--}12\text{ см}^{-1}$ наблюдался в Penta воде и через год хранения в нормальных условиях без вскрытия емкости (коммерческая пластиковая бутылка 0.5 л). Этот пример показывает один из способов приготовления неравновесной, «перегретой» воды, с большим временем жизни. Возможно, что кавитационные микровзрывы, индуцированные акустическим полем, сопровождаются разрывом водородных связей, перегревом молекул по вращательным состояниям и генерацией орто-спин-изомеров молекул в сверхкритических условиях с последующей конденсацией в жидкость, обогащенной ротаторами и обедненной растворенными газами. Длительная консервация такого состояния без контакта с воздухом указывает на неясную пока роль растворенных газов (пузырьков) в формировании свойств воды и спектра рассеяния света. Так в работе [19] было установлено кардинальное снижение чувствительности отгазованной воды к электромагнитному воздействию, которое регистрируется по уменьшению Рэлеевского рассеяния света на $(20\text{--}30)\%$ в воде до дегазации.

Наиболее интересным является экспериментально установленный нами факт увеличения почти в $1.5\text{--}2$ раза ширины крыла Рэля [49] в воде после ее кавитационной обработки в ультразвуковом фонтане (см. рис.11 взятого из работы [49]). Это уширение сигнала четырехфотонного рассеяния было интерпретировано нами как увеличение скорости ориентационной релаксации, которая, как показал Гайдук и др. [24], возрастает с повышением концентрации ротаторов.

Заметим, что появление дополнительных максимумов на крыле Рэля (толстая линия, рис.11) в области $(0.4\text{--}0.9)\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром рассеяния в Milli-Q воде (тонкая линия, рис.11) коррелирует в пределах ширины аппаратной функции 0.1 см^{-1} [49] с резонансами вращательных переходов ($4_{23}\text{--}3_{30} - 0.4$; $6_{16}\text{--}5_{23} - 0.74$; $5_{32}\text{--}4_{41} - 0.89\text{ см}^{-1}$) в молекулах орто-изомера H_2O , частоты которых отмечены стрелками-линиями на рис.11. При этом линия пара-изомера ($4_{22}\text{--}5_{15} - 0.072\text{ см}^{-1}$), которая обозначена пунктиром, не дает заметного вклада в деформацию спектра. Наблюдаемое селективное обогащение воды ротаторами орто-изомеров после «кавитационной обработки» согласуется с повышением ее растворяющей способности [46] и проводимости (electrical conductivity) [47], а также смещением центра полосы в сторону высоких частот [44]. В приближении двухжидкостной воды это эквивалентно повышению доли подвижной компоненты.

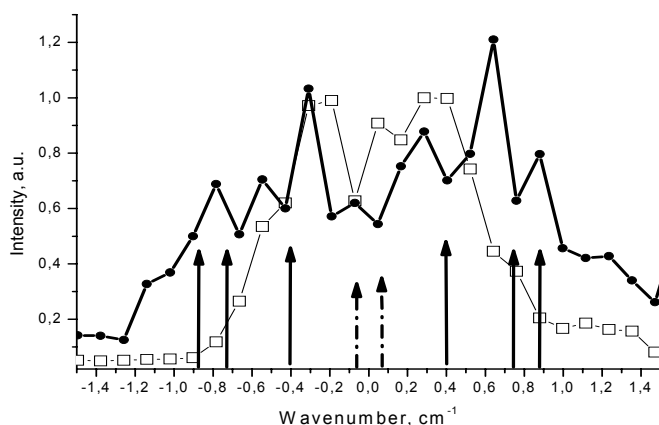


Рис.11. Четырехфотонный спектр рассеяния в области крыла Рэля из работы [45] в воде Milli-Q (тонкая линия) и воде после «кавитационной обработки» (толстая). Стрелки отмечают вращательные резонансы орто-изомеров (сплошные) и пара-изомеров (пунктир) молекул H_2O .

Аналогия с гелием II. Несмотря на внешнее и принципиальное отличие жидкостей гелия II и воды, некоторые процессы в них имеют качественную аналогию помимо четного количества элементарных частиц. Известно, что термическая энергия kT является основным фактором, определяющим соотношение сверхтекучей и нормальной компоненты гелия II, а также деформацию ОН полосы в воде (соотношение долей двух жидкостей, одна из которых отличается большей подвижностью). Наиболее интересным является аналогия между слабозатухающей гармонической волной «кристаллизация-расплав» на границе кристалл-жидкость в гелии II [50] и наблюдаемым гармоническим процессом «переохлаждения-перегрева» в воде. При этом затухание колебаний, как и в гелии II, незначительно. Как пример, отметим также обсуждение механизма округления граней кристалла гелия [51] и рост кристалла лизоцима с округлыми террасами в растворе воды [52], обогащенной подвижной компонентой после кавитационной обработки. Причем кристалл лизоцима растет в форме спирали, индуцированной винтовой дислокацией [52], с повышенной шероховатостью террасы, которая проявляется и на кристаллах гелия [53].

Существенным для нас является то, что период волны «кристаллизация-расплав» в гелии II (около ~100 секунд) [53] по порядку величины совпадает с периодом колебаний центра ОН полосы (35 ± 13 с) в воде. Отсюда можно заключить, что колебания центра в воде, скорее всего, отражают медленные процессы «образования-распада» кристаллической льдоподобной структуры (см. рис.7), как и в гелии II [53]. Поскольку такие процессы сопровождаются локальным изменением плотности вещества и перемещением масс, то они должны быть инерционными с относительно «большим» временем изменения состояния. Эти факты не противоречат двухжидкостной модели воды, которую при нормальных условиях можно рассматривать как смесь состояний с высокой и низкой плотностью [54].

ВЫВОДЫ

Таким образом, обнаружено новое физическое явление, проявляющееся в виде: (1) – спонтанных слабозатухающих гармонических колебаний гравитационного центра ОН полосы в воде с амплитудой до 50 см^{-1} и периодом 35 ± 13 секунд, которые уменьшаются с увеличением интенсивности зондирующих импульсов лазера; (2) – лазерно-индуцированного сдвига равновесного положения центра полосы в сторону низких частот («охлаждение») при облучении воды импульсами второй гармоники Nd:YAG лазера умеренной, $< 30 \text{ МВтсм}^{-2}$, следующими с частотой 1 и 0.1 Гц. Механизм начального отклонения центра полосы от равновесного положения пока неясен.

Установлено, что уменьшение интенсивности импульсов зондирования до 1 МВтсм^{-2} , следующих с частотой 0.1 Гц, позволяет регистрировать спектры, усредненная огибающая которых, вписывается в контур спектра КР во льду даже в деталях. На возможность существования в воде льдоподобных структур указывает также измерение в воде двух значений скорости звука [55] ~1500 м/с (как в жидкой воде) и ~3200 м/с (как во льдах). Кроме этого, недавно была зарегистрирована структура массивного льда в пленке воды на поверхности графита [56].

Более того, в нескольких последовательно записанных спектрах отчетливо наблюдается энергетический зазор до 100 см^{-1} в центре ОН полосы $\sim (3300 - 3400) \text{ см}^{-1}$. Время существования таких состояний в воде при комнатной температуре сопоставимо с длительностью периода колебаний центра полосы 30-40 секунд.

Дана интерпретация наблюдаемого явления на основании предложенной модели двухжидкостной воды как раствора двух смешиваемых жидкостей, которые состоят из водородосвязанных комплексов молекул, отличающихся концентрацией и структурой водородных связей. Функции распределения осцилляторов по колебательно-вращательным степеням свободы в этих жидкостях формируют правое и левое крыло ОН полосы. Впервые обнаруженный в серии последовательных спектров КР энергетический зазор в центре полосы, величина которого сопоставима с термической энергией (kT) трансляционного и вращательного движения орто/пара молекул, указывает на возможность туннельного обмена между состояниями части молекул этих жидкостей, который проявляется в виде колебаний центра полосы при заданной температуре.

Колебания центра полосы с периодом (35 ± 13 с) может быть следствием снижения строго запрета перехода между орто- и пара спин-изомерами молекул воды из-за локальных флуктуаций магнитных полей в жидкости, обусловленных флуктуациями плотности орто-изомеров с суммарным магнитным спином, которые ориентируются в поле триплетного кислорода [57]. Известно, что удаление кислорода и атмосферного воздуха из воды полностью снимает ее способность к омагничиванию [58]. Наличие кислорода и действие магнитного поля (до 11 Т) на циркулирующую воду проявляется в уширении ОН полосы КР со стороны высокочастотного крыла [59].

Периодическое «переохлаждение» воды с амплитудой в десяток градусов может являться запускающим механизмом спонтанной кристаллизации воды и водных растворах солей.

Обогащение орто-изомерами [60] и наблюдаемый сдвиг центра ОН полосы в сторону «нагрева» в воде, прошедшей «кавитационную» обработку в ультразвуковом фонтане [44], которая обладает повышенной растворяющей способностью [46] и большим временем жизни, может рассматриваться как пример воды, способной аккумулировать и консервировать энергию. Наблюдаемое бимодальное распределение размеров кавитационных пузырьков [61] выделяемых из воды при акустическом воздействии указывает на существование в воде двух компонент, каждая из которых формирует газогидратные комплексы с двумя характерными размерами газовых пузырьков.

Как видно из вышесказанного растворенный кислород, который является катализатором конверсии орто/пара спин измеров H_2O , в существенной мере определяет свойства воды, например, восприимчивость к «омагнитничиванию» с временем жизни до 3 дней [58, 59]. Отсюда следует, что плохая воспроизводимость экспериментальных результатов с измерением отклика воды на слабые воздействия, например, магнитным или электромагнитным полем и т.д., обусловлена количеством растворенного кислорода, который никогда в таких экспериментах строго не контролировался.

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов 03-02-16046, 05-02-16020, 05-02-08311, Программы РАН «Спектроскопия и стандарты частоты» и гранта поддержки научных школ РФ № 1553.2003.

Литература

1. Konyukhov V., Prokhorov A., Tikhonov V., Faisulaev V., *JETP Lett.* **43**, 65 (1986).
2. Epifanov S., Faizulaev V., *Preprint N89, General Physics Inst., RAN*, 1989.
3. Epifanov S., Faizulaev V., *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters* 1992, **23**, 85-90.
4. Tikhonov V.I., and Volkov A.A. *Science* 2002, **296**, 2363.
5. Вигасин А.А., Волков А.А., Тихонов В.И., Щелушкин Р.В. *Доклады РАН. Физика*, 2002, **387**(5), 1-4.
6. Стрельницкий В.С. УФН, 1974, **113**(3), 463-500.
7. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М-, ИЛ, 1949.
8. Малюгин С.Л., Москалев Т.Ю., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б. Тезисы докладов XXIII съезда по спектроскопии, с.245, изд. Инст. Спектроскопии РАН, Москва, 2005г.
9. Potekhin S.A. and Khusainova R.S. Spin-dependent absorption of water molecules, *Biophysiscal Chemistry* 2005, **118**, 79-82.
10. For a review, *Water – A Comprehensive Treatise*, Ed. F.Franks, Plenum, New York, 1972; *The structure and Properties of Water*, Ed. D.Eisenberg and W.Kausman, Oxford Univ., Oxford, 1969; *Water Science Reviews*, Ed. F.Franks, Cambridge University Press, 1985. Samoilov O.Ya., *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydrogen of Ions*, Consultants Bureau, New York, 1965.
11. Poole P.H., Sciortino C., Grande T., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**(12), 1632-1635; Rovlinson G.W., Lee J., Gasey K.G., Statman D., *Chem. Phys. Lett.* 1986, **123**(6), 438-483.
12. Зацепина Г.Н., *Физические свойства и структура воды*, Изд. Московского Государственного Университета, Москва, 1998. -184 с. (Zatsepina G.N. *Physical Properties and Structure of Water*. Moscow: Lomonosov State Univ., 1998 [in Russian]).
13. Физические величины. Справочник под ред. И.С.Григорьева и Е.З. Мейлихова-М.; Энергоатомиздат, 1991. -1232 с. ISBN 5-283-04013-5.
14. S.Klotz, G.Hamel, J.S.Loveday, R.J.Nelmes, M.Guthrie and A.K.Soper, *Phys.Rev.Lett.* 2002, **89**(28), 285502.
15. Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H., *J. Chem. Phys.* 2004, **120**(13), 5867.
16. Bunkin A.F., Klinkov V.K., Lukianchenko V.A., and Pershin S.M. *Physics of Wave Phenomena*, 2004, **12**(4), 180-185.
17. Brysev A.P., Bunkin A.F., Klopotov R.V., Krutyanskii L.M., Nurmatov A.A., and Pershin S.M., *Optics and Spectroscopy* 2002, **93**(2), с. 282.
18. Hare D.E. and Sorensen C.M. *J. Chem. Phys.* 1992, **96**(1), 13.
19. Vallee P. Lafait J., Legrand L., Menytre P., Monod M-O., and Thomas Y. *Langmuir* 2005, **21**, 2293.
20. Першин С.М., Бункин А.Ф. *Оптика и Спектроскопия* 1998, **85**(2), 190-193; Бункин А.Ф., Першин С.М. Патент России, № 98 103249, 1998 (Bunkin A.F., and Pershin S.M. Patent, Russia, no. 98 103249, 1998).
21. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Pershin S.M., and Suyazov N.V., *J. Ram. Spectrosc.* 2000, **31**, 857-861.
22. Mareshal Y. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1996, **103**, 349-361.
23. Okhulkov A.V., Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.M. *J. Chem. Phys.* 1994, **100**(2), 1578-1588; Gorbaty Yu.E., Kalinichev A.G., Bondarenko G.V. *Priroda* (in Russian) 1997, #8, 78-89.
24. Gaiduk V.I., Gaiduk V.V. *Mendeleev Communic.* 1997, #2, 76.

25. Holmes N.C., Nellis W.J., Graham W.B., Walrafen G.E., *Phys. Rev. Lett.* 1985, **55**(22), 2433-2436.
26. Бункин А.Ф., Нурматов А.А. *Оптика и Спектроскопия* 2004, **97**(2), 1-3.
27. Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M., and Vigasin A.A. *J. Ram. Spectrosc.* 2005, **36**, 145-147.
28. Першин С.М. *Оптика и Спектроскопия* 2004, **96**(6), 885.
29. Першин С.М. *Оптика и Спектроскопия* 2003, **95**(4), 628.
30. Першин С.М. *Оптика и Спектроскопия* 2005, **98**(4), 595.
31. Andersson P., Steinbach C., and Buck U. *The European Phys. Journal D*, 2003, **24**, 53.
32. Dolenko T.A., Churina I.V., Fadeev V.V., and Glushkov S.M. *J. Ram. Spectrosc.* 2000, **31**, 863-870.
33. Андреева Н.П., Бункин А.Ф., Першин С.М., *Оптика и спектроск.* 2002, **93**(2), 269.
34. Zon B.A. *Eur. Phys. J. D* 2000, **8**, 377-384.
35. Климонтович Ю.Л. Успехи физ. наук 1996, **166**(11), 1231-1243.
36. Zaikin A.N., and Zhabotinskii A.M. *Nature* 1970, **225**, 535.
37. Potekhin S.A., and Khusainova R.S. // *Biophysical Chemistry* 2005. **118**, 209.
38. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии, Казань: УНИПРЕСС, 2000, 143с.
39. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П., Структуры на поверхности воды, наблюдаемые с помощью инфракрасной техники. // *УФН* 2005, **175**(11), 1207-1216.
40. Lobyshev V.I., Shikhlinskaya R.E., and Ryzhikov B.D. *J. Mol. Liq.* 1999, **82**, 73.
41. Першин С.М. *Препринт ИКИ РАН №1976*, 1997; Pershin S.M. *Doctor thesis*, Moscow State University, 1998.
42. Бункин А.Ф., Першин С.М., Горчаков А.П., Нурматов А.А. Четырехфотонная спектроскопия когерентных вращений молекул в жидкости в диапазоне 0-3 THz // *Письма в ЖТФ*, 2006, **32**(8), 20-29.
43. Pershin S.M. and Bunkin A.F., Temperature Evolution of the Relative Concentration of the H₂O Ortho/Para Spin Isomers in Water Studied with Four-Photon Laser Spectroscopy // *Laser Physics*, 2009, **19**(7), in press.
44. Pershin S.M. and Bunkin A.F., *Phys. of Wave Phenomena*, 2004, **12**(1), 1-5.
45. Бункин А.Ф., Першин С.М., Рашкович Л.Н., *Опт. и спектр.*, 2004, **96**(4), 568-571.
46. Gvozdev N.V., Pertrova E.V., Chernevich T.G., Shustin O.A., Rashkovich L.N. *J. of Crystal Growth* 2004, **261**, 539-548.
47. Rashkovich L.N., private communication, 2005.
48. Pashley R.M., Rzechowicz M., Pashley R.L., and Francis M.J. *J. Phys. Chem.B*, 2005, **109**, 1231-1238.
49. A.F. Bunkin, A.A. Nurmatov, and S.M. Pershin *Phys. of Wave Phenomena*, 2005, **13**(1), 30-36.
50. Кешишев К.О., Паршин А.Я., Бабкин А.В. *ЖЭТФ*, 1981, **80**, 2, 716; *J. of Low Temperature Phys.* 1998, **112**, 117.
51. Андреев А.Ф., Паршин А.Я. *ЖЭТФ*, 1978, **75**, 3(10), 1512.
52. Бункин А.Ф., Першин С.М., Рашкович Л.Н. *Оптика и спектроск.* 2004, **96**(4), 568-571.
53. Ruutu J.P., Hakonen P.J., Babkin A.V., Parshin A.Ya., and Tvalashvili G. *Journal of Low Temperature Physics*, 1998, **112**, 117-164.
54. Shiratani E., Sasai M. *J. Chem. Phys.* 1998, **108**(8), 3264-3276.
55. Teixeira J., Bellissent-Funel M.C., Chen S.H. and Dorner B. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. **54**. 2681; Ruocco G. and Sette F. The high-frequency dynamics of liquid water // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. **11**. R259–R293.
56. Jinesh K.B., and Frenken J.W.M. Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 036101.
57. Захаров С.Д., Иванов А.В., Светоокислородный эффект в клетках и перспективы его применения в терапии опухолей // *Квантовая электроника*, **29**(3), 192-214 (1999).
58. Otsuka I. and Ozeki S., Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties? // *Phys. Chemistry B*. 2006. **110**, 1509-1512.
59. Ozeki S. and Otsuka I. Transient Oxygen Clathrate-like Hydrate and Water Networks Induced by Magnetic Fields. // *Phys. Chemistry B*, 2006. **110**, 20067-20072.
60. Pershin S.M. and Bunkin A.F., N. V. Anisimov, and Yu. A. Pirogov, Water Enrichment by H₂O ortho-Isomer: Four-Photon and NMR Spectroscopy, *Laser Physics*, 2009, **19**(3), 410-413.
61. Санкин Г.Н., Тесленко В.С. Двупороговый режим кавитации, *ДАН* 2003, **393**(6), 762-765.

ОРТО/ПАРА КОНВЕРСИЯ H_2O В ВОДЕ И СКАЧОК «ТЕКУЧЕСТИ» ЭРИТРОЦИТОВ ЧЕРЕЗ МИКРОКАПИЛЛЯР ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 36.6 ± 0.3 °C

С.М.Першин

Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991, Вавилова 38, Москва, pershin@orc.ru

PACS numbers: 42.62.Be; 87.50.-a

АННОТАЦИЯ

Предложен механизм 0-100 % скачка «текучести» эритроцитов через микрокапилляр пипетки диаметром 1.3 мкм при температуре 36.4 ± 0.3 °C, обнаруженного ранее [G.Artmann et al., *Temperature Transitions of Protein Properties in Human Red Blood Cells*, *Biophysical Journal*, **75** (1998) 3179]. Новый подход основан на экспериментальных фактах существования орто и пара спин-изомеров H_2O в воде, а также спин-селективном взаимодействии белков с пара-изомерами H_2O при формировании гидратных оболочек биомолекул [A.F. Bunkin, S.M. Pershin, A.A. Nurmatov, *Laser Phys. Lett.* **3**(6), 275 (2006)]. Существенно, что образование гидратных оболочек белков и ДНК в водных растворах сопровождается увеличением Бриллюэновского сдвига до 0.4 см⁻¹ (в воде ~ 0.25 см⁻¹), что указывает на образование в них льдоподобных структур (А.Ф.Бункин, С.М.Першин, *Квант. Электроника*, **39**, 2009). Кроме этого, выявлен резонанс трансляционной энергии kT Броуновского движения и энергии вращательных квантов $h\Omega$ перехода $3_{13}-2_{02}$ пара-изомеров H_2O при температуре 36.6 °C, который увеличивает вероятность возбуждения пара- H_2O при столкновениях. Столкновения смешивают квантовые состояния близко-расположенных уровней пара- H_2O (3_{13} , 285.2 см⁻¹) и орто- H_2O (3_{30} , 285.4 см⁻¹), соответственно, и индуцируют конверсию пара-изомеров в орто- H_2O . Предположено, что эта конверсия в льдоподобной гидратной оболочке гемоглобина (Hb) ускоряется при наличии в Hb кислорода и железа как катализаторов. Обосновано, что наблюдаемая потеря эритроцитом воды в капилляре обусловлена выходом через его мембрану орто-изомеров H_2O , которые освобождаются при «расплаве» гидратной оболочки Hb. «Расплав» способствует уплотнению молекул Hb и сопровождается увеличением плотности катализаторов, которые ускоряют конверсию и структурный переход гель-золь. Последовательность этих процессов подобна цепной реакции, которая запускает лавинно-образный скачок «текучести» эритроцитов через микрокапилляр. Этот же механизм позволяет обосновать наблюдаемое в работе [G.Artmann et al.] аномальное увеличение текучести водного раствора гемоглобина почти на порядок в области температуры 36.6 °C при повышении его концентрации в 1.7 раза. Рассмотренные здесь спин-спиновые взаимодействия относятся к сверхтонким взаимодействиям с типичной энергией 10^{-7} (кТ) [Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии. - Казань: Казань: УНИПРЕСС, 2000, 143с.; <http://chem.kstu.ru>]. Несмотря на то, что это слабые взаимодействия, они управляют транспортом воды цитоплазмы через водные каналы клеточных мембран и проницаемостью эритроцитов через капилляры, снимая гипоксию либо поддерживая ее.

Ключевые слова: скачок «текучести» эритроцитов, особые температурные точки воды, орто-пара конверсия молекул H_2O .

ВВЕДЕНИЕ

Прохождение эритроцитов, доставляющих кислород ко всем органам, через капилляры имеет фундаментальное значение для обеспечения жизнедеятельности организма, особенно в экстремальных ситуациях и повышенных нагрузках, например, в спорте. В данной работе предпринята попытка обосновать роль сверхслабых взаимодействий, например, спин-спинового взаимодействия орто и пара-изомеров H_2O в управлении макроскопическими процессами такими как, доставка кислорода эритроцитом к периферийным отделам организма.

Декаду назад авторами работ [1, 2] был обнаружен скачок 0-100% текучести (по терминологии авторов) эритроцитов человека в капилляре при отборе пробы пипеткой с диаметром канала 1.3 ± 0.2 мкм, обеспечивающей перепад давления 2.3 кПа. Наиболее удивительным было то, что скачок наблюдался в очень узком температурном диапазоне, 36.4 ± 0.3 °C, совпадающем с нормальной температурой человека. Т.е. при температуре меньше 36 °C эритроциты не проходили в капилляр, а при температуре выше 37 °C – деформировались и протекали по капилляру с большой скоростью. На рисунке 1 показан характерный вид этой зависимости (по данным работы [1]).

Было установлено, что при температуре ниже скачка эритроцит частично втягивался в микрокапилляр, теряя при этом до 20 % воды, и оставался на конце пипетки, как упругий мячик. Иногда, в 45% случаев, при приближении к температуре скачка оболочка эритроцита разрывалась, что авторы относили к проявлению конформационных переходов в скелетообразующем белке мембраны- спектрине. Заметим, что диаметр эритроцита (около 7 мкм) существенно больше диаметра пипетки 1.3 ± 0.2 мкм. При температурах выше скачка, эритроцит сжимался и втягивался в капилляр за несколько секунд, при этом

объем эритроцита в капилляре уменьшался более чем вдвое. Это уменьшение сопровождалось потерей воды до 55% через водные каналы белка аквапорина в мембране эритроцита [1].

Кроме этого было установлено, что вязкость водного раствора гемоглобина, извлеченного из эритроцитов, уменьшается почти на порядок в окрестности этой же температуры при увеличении его концентрации в растворе в 1.7 раза, до 500 млг/мл. Такая концентрация гемоглобина, по оценке авторов [1], достигалась в сферической части эритроцита на конце пипетки при втягивании остальной части внутрь. Некоторые особенности с водными растворами биополимеров в окрестности этой температуры наблюдались и ранее (см. ссылки в работах [1, 2]), но не получили однозначной интерпретации.

«Текущность эритроцитов», %

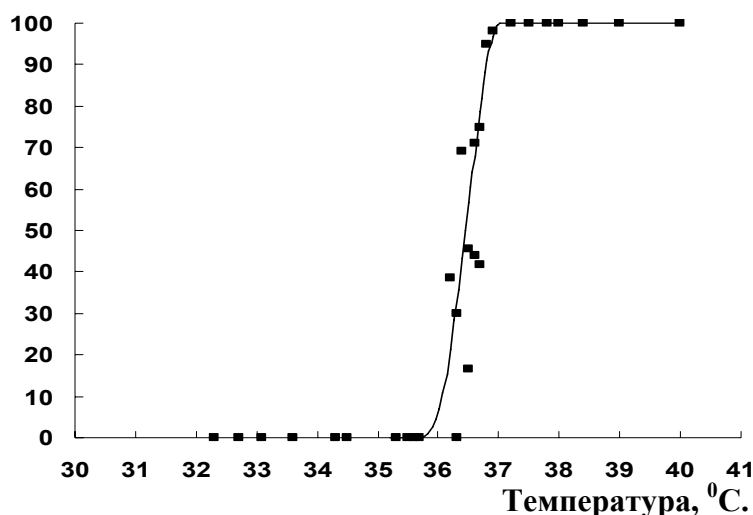


Рис.1. Температурная зависимость проницаемости эритроцитов через микрокапилляр из работы [1].

За прошедшую декаду группа G.Artmann провела большое число различных экспериментов с целью выяснения природы этого скачка с использованием разных физических методов: ЯМР-спектроскопии, спектроскопии рассеяния, флуоресценции меток и белка спектрина, измерения дихроичности и ряд других. Однако механизм этого явления остается до конца невыясненным, несмотря на активное его изучение до настоящего времени [3-5]. В процессе исследования основное внимание было уделено изучению свойств гемоглобина (Hb) — основного белка в эритроцитах (92% сухого веса эритроцита составляет гемоглобин или до 330 млг/мл при нормальных условиях, что соответствует 0.25 части всего объема эритроцита). Предполагалось [3], что структурная перестройка Hb приводит к истончению гидратной оболочки белка Hb и выходу воды из эритроцита [4]. Была установлена обратимость потери воды: эритроциты принимали начальную форму и объем после возвращения в физиологический раствор.

Главный вопрос, почему скачок происходит при температуре 36.6 °C, оставался без каких-либо предположений. Кроме этого зарегистрированный «скачок» выхода молекул воды через мембрану эритроцитов от 20 до 55% в узком температурном диапазоне никак не соотносился авторами со свойствами воды [5].

Напротив, мы обратили на эти факты особое внимание, поскольку располагали некоторыми экспериментальными данными, опубликованными в наших работах [6-8], которые, на наш взгляд, прямо указывает на роль воды в этом явлении. В первую очередь, на определяющую роль воды указывает значение температуры скачка: при этой температуре у воды, как хорошо известно, наблюдается минимум теплоемкости при постоянном давлении. Кроме этого в ранних наших работах [6-8] мы обнаружили скачок центра ОН полосы в спектре комбинационного рассеяния в дистиллированной воде в окрестности температур 4, 19, 36-37 °C и других особых точках воды, в которых термодинамические параметры воды проходят через экстремум. Заметим, что температура 4 °C является определяющей для земноводных, а 19-20 °C — для хладнокровных. Мы интерпретировали этот скачок как проявление фазового перехода второго рода, отражающего перестройку структуры сетки водородных связей в области температур особых точек, т.е. структуры воды [6-8]. Этот фазовый переход, как будет показано ниже, является определяющим в рассматриваемом явлении скачка эритроцитов.

Известно, что изучение механизма транспорта молекул воды через клеточные мембраны находится в области научных интересов многих лабораторий [9,10]. Цикл работ P.Agre с соавторами [9] был

отмечен в 2003г. Нобелевской премией за открытие белка аквапорина и водных каналов в клеточных мембранах. Было установлено, что, несмотря на малый диаметр водного канала (3-3.8 Ангстрема), его пропускная способность **одиночных** молекул H_2O достигает несколько миллиардов за секунду. При этом механизм разрыва водородных связей (энергия связи ~ 3 ккал/моль) H_2O с соседними молекулами воды [9] перед входом в канал остался до конца невыясненным. В других ситуациях [10] проницаемость мембраны для молекул воды изучалась на моделях. Было показано, что проницаемость может быть обусловлена диффузией молекул воды. Результаты измерений температурной зависимости коэффициента самодиффузии через липидные бислойные мембраны также пока не имеет однозначного толкования [10]. Тем не менее, до сих пор не установлено, что оболочка эритроцита снабжена каким-либо температурно-зависимым клапанным механизмом, который бы открывал и закрывал водные каналы в окрестности температуры $36.6^\circ C$ и обеспечивал рассматриваемый здесь скачок проницаемости оболочки для молекул воды [1].

Заметим, что в цитируемых здесь и других работах наблюдаемые особенности свойств белков и воды обсуждаются без привлечения квантовых характеристик молекул H_2O , например, их отличия по ориентации спина протонов. Впервые [11], насколько нам известно, было установлено, что некоторые характеристики этих, сугубо квантовых, не имеющих классического аналога, спиновых изомеров, коррелируют с температурами особых точек льда и воды, например, $4, 20, 36-37^\circ C$ и др. Был выявлен резонанс значений тепловой энергии, kT , и значений энергии вращательных квантов, $h\Omega$, близко-расположенных уровней орто и пара-изомеров молекулы H_2O . Кроме этого, как уже упоминалось выше, эти значения температуры известны нам не только как величины, при которых достигается экстремум термодинамических параметров: плотности воды ($4^\circ C$), поверхностного натяжения ($20^\circ C$) и теплоемкости ($36.6^\circ C$), но также наблюдается деформация огибающей и скачок центра ОН полосы [6-8] в спектроскопии комбинационного рассеяния.

Известно, что ядерные, орто и пара спин-изомеры молекулы H_2O [12,13], H_2 [14] и некоторых других молекул отличаются взаимной ориентацией спина протонов 1H . Орто-изомер имеет параллельно ориентированные спины (суммарный магнитный момент равен единице, $J=1$). Напротив, суммарный магнитный момент пара-изомера равен нулю, $J=0$, из-за противоположно ориентированных спинов протонов. Поэтому равновесное орто/пара отношение согласно квантовой статистике равно 3:1, например, в воздухе при комнатной температуре [11-14]. Существенно, что часть пара-изомеров H_2O при этой температуре находится на основном уровне и не вращается, в то время как основной вращательный уровень орто-изомеров смещен на 23.8 см^{-1} от нулевого уровня (что соответствует энергии $\sim 34\text{ К}$ на температурной шкале) и поэтому свободные орто-молекулы вращаются всегда пока заселен этот и выше лежащие уровни [15].

Орто/пара конверсия в отдельной молекуле строго запрещена в дипольном приближении [14]. Например, жидкий пара-водород может сохраняться несколько месяцев с медленным спонтанным обогащением орто-изомерами, механизм которого пока до конца неясен [16]. Однако присутствие катализаторов в виде парамагнитных примесей, таких как, кислород, железо, медь или других переходных металлов, существенно увеличивает скорость орто-пара конверсии [16,17].

Предметом настоящей работы является обоснование гипотезы о квантовой природе 0-100 % скачка протекания эритроцитов через микрокапилляр пипетки в окрестности температуры $36.4^\circ C$ на основе экспериментальных данных о наблюдении специфических свойств орто-пара спин-изомеров H_2O в воде и, в так называемой, биологической воде- гидратных оболочках биополимеров и водных растворах белков, ДНК и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Методом поляризационной четырехфотонной спектроскопии движения молекул H_2O в воде и водных растворах биополимеров в ТГц и субтерагерцовой области спектра [18-20] нам впервые удалось обнаружить резонансные линии, частоты которых совпадали с частотами вращательных переходов свободных молекул орто-пара спин-изомеров H_2O [15]. Более того, было установлено, что в растворах белков и ДНК наблюдалось селективное взаимодействие биополимеров с пара-молекулами H_2O [18, 19]. На рисунке 2 представлено два спектра четырехфотонного рассеяния в воде (круги) и водном растворе белка (квадраты) в терагерцовой области частот (2-3 ТГц) из нашей работы [20].

Из рисунка видно, что спин-селективное взаимодействие проявлялось в уменьшении амплитуды линий пара-молекул (79.8 см^{-1}) в спектре (квадраты), которое интерпретировалось нами как формирование водородосвязанных гидратных оболочек белков из пара-изомеров молекул H_2O [20]. Часть пара-изомеров H_2O (в соответствии с Больцмановским распределением населенностей по энергетическим уровням) могут не вращаться в основном состоянии при комнатной температуре и температуре $36.6^\circ C$

[15]. По этой причине эти молекулы могут «захватываться» из контактного слоя водного раствора с большей вероятностью, поскольку они проявляют большую адгезию к гидрофильным остаткам биополимерных молекул, чем орто-молекулы. Увеличение сечения взаимодействия пара-изомеров H_2O с биополимерами было экспериментально обосновано в работе [21] при распространении паров H_2O в контейнере над поверхностью сухой пленки с биомолекулами и обогащении паров воды орто-изомерами на выходе контейнера. В растворах нам удалось обнаружить спин-селективное взаимодействие пара- H_2O с белками и ДНК, насколько нам известно, впервые [20]. Такое взаимодействие может приводить к формированию структурированного слоя воды около молекул белка. Примером может служить белок куриного яйца, который подобен гелю и стремится, скорее, к сохранению объема после разрушения скорлупы, а не растекается тонкой пленкой как водный раствор, например, поваренной соли. Другим примером является желе (судень) из водного раствора желатина (производная белка коллагена), льдоподобная форма которого сохраняется при положительных температурах.

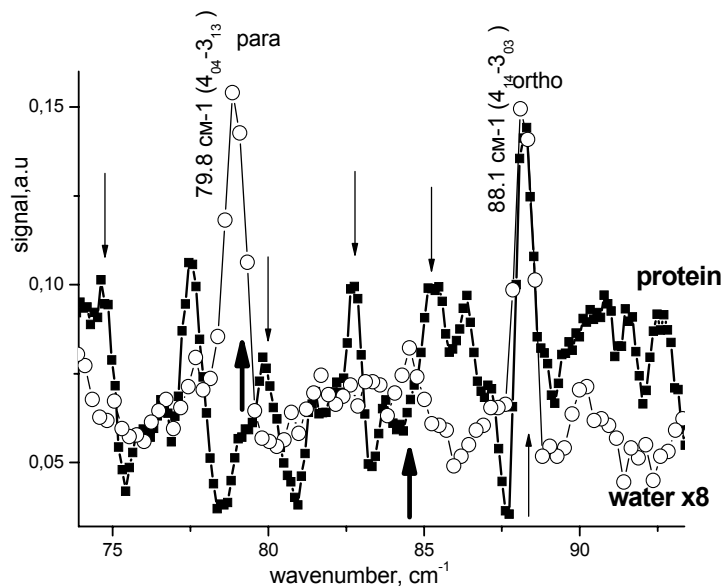


Рис.2. Четырехфотонный спектр воды (круги) и водного раствора белка (квадраты) [20]; орторезонансы (тонкие стрелки), пара-резонансы (толстые стрелки)

Существенно, что наши результаты и выводы [18-20] о свободном вращении молекул в объемной воде и вблизи больших молекул биополимеров на основании прямого наблюдения резонансных линий вращательных переходов согласуются с данными работ группы Нобелевского лауреата А.Н. Zewail о вращательной диффузии молекул H_2O в так называемой, биологической воде [22, 23].

Весьма важным свидетельством о специфических свойствах гидратного слоя на контактной границе с полимерным гелем являются экспериментальные данные G. Pollack [24, 25]. В изящном эксперименте со взвешанными в воде наносферами Поллак показал, что формирование контактного гидратного слоя на поверхности геля сопровождается полным вытеснением наносфер из этого слоя. При этом толщина слоя увеличивалась со временем до сотен микрон. Автор считает, что этот слой может быть образован структурированной водой с одинаково ориентированными диполями молекулы H_2O [24]. В монографии [25] автор убедительно показывает на основе многочисленных экспериментальных данных ряда лабораторий, что гидратный слой биомолекул состоит из структурированной воды. Этот слой придает всей конструкции биополимера определенную жесткость и упругость. При этом разрушение структуры этого слоя сопряжено с конформационным переходом биомолекулы. Однако, несмотря на возможность существования структуры в гидратном слое воды, неясно, каким образом подобный комплекс белок-вода будет чувствителен к фиксированной температуре, например, $36.6^\circ C$.

Новые экспериментальные данные, полученные нами и другими авторами в последние годы, позволяют предположить, что гидратный слой имеет льдоподобную структуру сетки водородных связей. Тогда можно обосновать существование особых температурных точек структурных переходов, значение которых совпадает с известными специфическими температурами для воды [11]. Сравнительно недавно [26] было показано, что гидратный слой, так называемых, антифризных белков (хитин у насекомых) имеет гексагональную структуру льда Ih, что позволяет насекомым переносить зимнюю спячку при низких температурах без разрушения тканей (об этом упоминает и Поллак [25]). Приняв этот факт во внимание и, зная, что при кристаллизации воды лед вытесняет все примеси на грань кристалла, можно объяснить вытеснение наносфер из гидратного слоя, которое наблюдал Поллак [24], формированием льдоподобной структуры воды в этом слое.

Более того [27], нам удалось обнаружить, что ОН полоса комбинационного рассеяния в дистиллированной воде комнатной температуры содержит спектральную компоненту (3220 см^{-1}) массивного льда. В последующем эксперименте [28] при повышении температуры воды было установлено, что амплитуда этой компоненты уменьшается, но остается обнаружимой в воде вплоть до температуры кипения. Рис. 3 показывает эту температурную эволюцию огибающей ОН полосы после вычитания вклада обобщенного среднего [27].

Из рисунка также видно, что с повышением температуры увеличивается амплитуда (вклад) спектральных компонент 3450 и 3600 см^{-1} , которые являются характеристическими частотами тетрамеров и димеров, соответственно.

Таким образом, в жидкой воде существуют устойчивые молекулярные комплексы с характерными частотами массивного льда, тетрамерных и димерных кластеров наряду с короткоживущими комплексами, которые формируют гладкую огибающую обобщенного среднего. Ранее нами [29] было обнаружено, что гравитационный центр ОН полосы воды совершает флуктуационные гармонические осцилляции около среднего положения. При этом суммирование спектров со смещением центра в низкочастотную область дает огибающую ОН полосы, которая подобна спектру массивного льда. Фактически этими спектральными данными нам впервые удалось подтвердить гипотезу о существовании устойчивой динамической льдоподобной («айсберги») структуры сетки водородных связей воды. Этот вывод согласуется также с измерением в воде двух значений скорости звука, одно из которых ($\sim 1590\text{ м с}^{-1}$) характерно для жидкой воды, а другое – ($\sim 3200\text{ м с}^{-1}$) для массивного льда [30]. Более того, сравнительно недавно [31] была получена пленка массивного льда при комнатной температуре на графитовой подложке в градиентном поле иглы атомно-силового микроскопа.

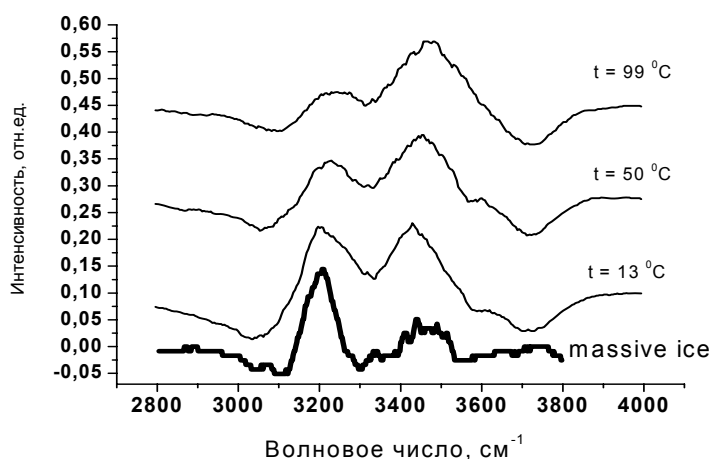


Рис.3. Температурная эволюция огибающей ОН полосы валентных колебаний молекул воды

Далее было установлено [20], что формирование гидратного слоя белков и других биополимеров в водных растворах сопровождается селективным взаимодействием с пара-изомерами H_2O (см. рис.2). Недавно [32] нами было обнаружено, что Бриллюэновский сдвиг, который пропорционален скорости звука, в таких растворах больше, чем в воде и соответствует сдвигу во льдах. Ранее [33] было измерено, что спектральная компонента ($\sim 3220\text{ см}^{-1}$) ОН полосы массивного льда доминирует в биокристаллах белка лизоцима и тауматина. Причем было установлено, чем совершеннее кристалл, тем больше вклад спектральной компоненты льдоподобной сетки водородных связей.

Совокупность изложенных экспериментальных фактов показывает, что вода в гидратных слоях биомолекул, скорее всего, структурирована и имеет структуру льда. Эксперименты G.Pollack дают основание заключить, что гидратная оболочка биомолекул может обладать определенной упругостью, например, упругое состояние желе из раствора коллагена при комнатной температуре [24, 25]. Жесткость льдоподобной структуры оболочки поддерживает форму белка (эритроцитов) и препятствует его деформации (сворачиванию в клубок с минимальной поверхностной энергией в соответствии с термодинамикой). Более того, спин-селективное взаимодействие (см. рис.2) пара-изомеров H_2O с белками в водных растворах [20] позволяет ожидать, что гидратная оболочка образована преимущественно пара-изомерами. Недавно [34] нами было установлено, что равновесное отношение орто/пара 3:1, справедливое для газов при комнатной температуре, смещается в воде в сторону увеличения числа пара-изомеров H_2O более чем в 2 раза. Таким образом, было показано, что вода неравновесная, в смысле спиновой температуры, жидкость. Поэтому вода в таком состоянии

способна к изменению этого соотношения в сторону равновесного, т.е. увеличения числа пара-изомеров, особенно при повышении температуры [34].

КВАНТОВАЯ ПРИРОДА СКАЧКА ПРОНИЦАЕМОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ ЧЕРЕЗ МИКРОКАПИЛЛЯР

Принимая во внимание изложенные выше экспериментальные факты, рассмотрим физический механизм наблюдаемого скачка проницаемости эритроцитов в окрестности температуры 36.6 °С. Учтем, что спин-спиновые [35] и магнитные взаимодействия [36] индуцируют конверсию орто и пара-изомеров при столкновениях при наличии катализаторов (железо, медь, кислород и др) [16, 17, 37]. Ключевым фактором для обоснования предлагаемого механизма скачка здесь является обнаруженный нами ранее [11] факт совпадения энергии квантов ($h\Omega$) вращательных переходов изомеров H_2O и тепловой энергии kT в окрестности 36-37 °С. Анализ вращательных спектров молекулы H_2O [15] показал, что в области этой особой точки воды существует резонанс энергий:

$$\text{энергия кванта } h\Omega \text{ } (3_{31}-2_{02}) = 215.13 \text{ см}^{-1} \text{] = энергии } kT (\text{при } T=309.83 \text{ К}=36.6 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1)$$

Рис.4 демонстрирует взаимное положение модельного контура резонансной линии перехода $3_{31}-2_{02}$ пара-изомера (сумма нижних индексов четная) H_2O с полушириной 0.4 см^{-1} , которая сопоставима с экспериментальным откликом (см. рис.2), и экспериментальных точек скачка из работы G. Artmann [1]. Как видно из рисунка совпадение резонансной частоты перехода с энергией теплового движения оказалось лучше, чем ожидалось. Т.о. нам удалось найти один из базовых параметров эксперимента, а именно, значение температуры скачка «текучести» эритроцитов, которое определяется энергией кванта вращательного перехода молекулы воды. Остается вопрос, как формируется лавино-образной характер скачка в узком диапазоне температур при большой ширине функции Максвелла распределения молекул по тепловым скоростям [11]?

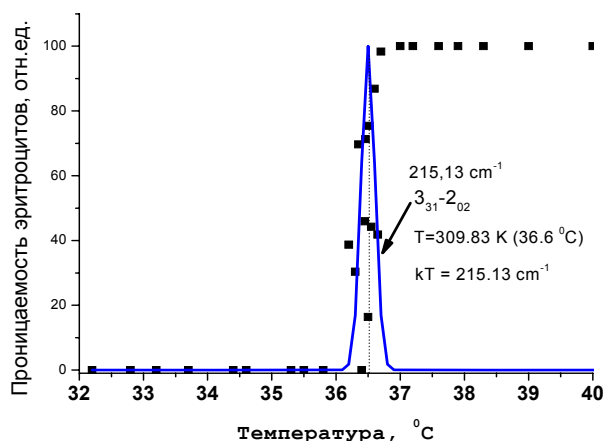


Рис.4. Скачок проницаемости эритроцитов (квадраты) и модельный контур линии квантового перехода $h\Omega$ ($3_{31}-2_{02}$) = 215.13 см^{-1} пара-изомера H_2O , построенный с полушириной 0.4 см^{-1} на температурной шкале.

Для ответа на этот вопрос необходимо принять во внимание другое anomальное явление, которое наблюдал G. Artmann [1] при температуре 36.6 °С: **снижение** вязкости водного раствора гемоглобина почти на порядок при **повышении** его концентрации в 1.7 раза. Кроме этого напомним о существовании смешанных квантовых состояний [37, 38] близко-расположенных возбужденных уровней пара-изомера 3_{31} (285.219 см^{-1}) и орто-изомера 3_{30} (285.419 см^{-1}) в процессе резонансного столкновения [38 и ссылки в ней]. Подобный обмен энергией возбуждения, индуцированный столкновениями, хорошо известен по схеме накачки гелий-неонового (He-Ne) лазера [39]. В He-Ne лазере атомы гелия из основного состояния 1^1S переводятся (при столкновениях с электронами газового разряда) в возбужденные состояния 2^3S и 2^1S . Эти атомы гелия передают энергию возбуждения атомам неона и переводят их в состояния $4S$ и $5S$, несмотря на некоторую отстройку от точного резонанса энергий этих уровней.

В нашем случае может происходить конверсия спинового состояния одной и той же молекулы H_2O , электродипольный запрет на которую снимается в возбужденном состоянии молекулы в неоднородном магнитном поле катализатора [14,16,17,35-37]. Заметим, что расстройка орто-пара резонансных уровней (0.2 см^{-1}) может компенсироваться (как и в случае He-Ne лазера) за счет энергии столкновений. Из Рис.4 видно, что 100% проницаемость эритроцитов достигается в окрестности температуры ~36.9 °С. Это значение отличается от резонансного ($h\Omega$ ($3_{31}-2_{02}$) = 215.13 см^{-1}) на ~0.3 °С, что согласуется с величиной расстройки резонансов, поскольку известно, что 1 °С $\approx$ 0.69434 см^{-1} [11] и тогда получим:

$$0.2 \text{ см}^{-1} = 0.2/0.69434 \approx 0.29 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

Действительно авторы [1] отмечают сокращение времени сжатия оболочки эритроцита на входе в пипетку при повышении температуры раствора в этом диапазоне. То есть максимальное значение на кривой рис.1 достигается тогда, когда максимум наиболее вероятной скорости молекул соответствует температуре 36.9 – 37 °С.

Рассмотренные факты показывают, что в окрестности резонансной температуры наиболее вероятная скорость молекул определяется величиной kT в соответствии с распределением Максвелла, поэтому часть молекул пара-Н₂О после столкновения и резонансного обмена окажется в состоянии орто-изомера на уровне 3_{30} (285.419 см⁻¹). Такой переход приведет к уменьшению концентрации пара-изомеров, к разрыхлению гидратной оболочки и снижению ее упругости. Поскольку вероятность конверсии увеличивается в поле катализатора [35-38], очевидно, что максимальная скорость конверсии будет достигаться в слое, прилегающем к молекуле гемоглобина, который содержит молекулы-катализаторы, кислород и железо. Предложенный механизм «расплава», разрыхления оболочки, уменьшение ее толщины и появление «текучей» фракции в воде в виде орто-изомеров подтверждается экспериментальным фактом аномального снижения вязкости раствора гемоглобина при температуре 36.6 °С при увеличении его концентрации [1] и, фактически, концентрации катализаторов.

В результате развивается самоподдерживающаяся последовательность процессов типа цепной реакции: (1)-в окрестности 36.6 °С увеличивается вероятность конверсии пара- Н₂О в орто-Н₂О в гидратном слое около белка гемоглобина; (2)-гидратный слой около Нб истончается («плавится») и фрагментарно разрушается его льдоподобная структура, которая препятствовала слипанию молекул Нб, например, в «монетные» столбики; (3)-молекулы гемоглобина сближаются друг с другом (под действием давления пипетки); (4)-объем эритроцита уменьшается почти на 55% из-за выхода освободившихся при конверсии орто-изомеров Н₂О из оболочки; (5)-концентрация катализаторов (железо и кислород в Нб) в единице объема увеличивается; (6)-конверсия пара-орто Н₂О ускоряется [16, 17, 31-33], формируя лавинно-образный скачок: 1-2-3-4-5-6-1.

Заметим, что при частичном втягивании оболочки эритроцита в пипетку и потери до 20% воды концентрация гемоглобина в сферической части эритроцита на конце пипетки увеличивается до величины 500 мг/мл. Орто-молекулы Н₂О, образованные после столкновений и конверсии будут находиться в возбужденном состоянии на уровне 3_{30} (285.419 см⁻¹), т.е. вращаться интенсивнее, чем при комнатной температуре (~202 см⁻¹). Это увеличит вероятность выхода орто-Н₂О из эритроцита поодиночке через водные каналы аквапорина в мембране [9]. Напомним, что в эксперименте [1] наблюдается скачок выхода до 55% воды из эритроцита при его проникновении в капилляр пипетки. Повышение концентрации орто-изомеров с одновременным разрыхлением гидратной оболочки молекулы гемоглобина объясняет аномалию уменьшения вязкости водного раствора гемоглобина в окрестности температуры 37 °С [1].

Наличие скелетообразующего белка спектрина в оболочке эритроцита и способность белков селективно взаимодействовать (см. рис.2) с пара-молекулами Н₂О [20] позволяет предположить, что рассмотренный выше механизм проявляется и в наблюдаемом [1] явлении разрыва оболочки эритроцита.

МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА ОБОЛОЧКИ ЭРИТРОЦИТА

Во время изучения температурной зависимости скачка проницаемости эритроцитов через микрокапилляр авторами работы [1] было обнаружено, что иногда (с вероятностью до 50%) оболочка эритроцита разрывалась, когда он находился на кончике пипетки. Было установлено, что температурная зависимость вероятности разрыва имеет характерный резонансный вид в окрестности температуры 35 °С. На Рис.5 показаны экспериментальные точки (квадраты) этой зависимости из работы [1], которые аппроксимировались одной огибающей с максимумом при 35 °С. Авторы работы предполагают, что это явление обусловлено конформационным переходом белка спектрина без какого-либо обоснования значения температуры резонансной зависимости.

В отличие от авторов [1] мы аппроксимировали эти данные двумя перекрывающимися огибающими (пунктир) гауссовской формы с температурой максимума 35 и 36.6 °С, соответственно. Полученное совпадение нам представляется более оптимальным, чем при аппроксимации одной огибающей [1]. Причем различие в амплитуде и ширине огибающих указывает на некоторое отличие механизма разрыва оболочки при температуре 35 и 36.6 °С. Так узкий пик, совпадающий по температуре и ширине с резонансной зависимостью скачка проницаемости эритроцитов (рис.4), скорее всего, обусловлен процессом с участием резонансного обмена энергией $kT \approx h\Omega$ (1).

Анализ вращательного спектра пара-Н₂О показывает, что помимо описанного выше резонанса при температуре 36.6 °С (1) имеется резонанс в окрестности 35 °С с энергией вращательного кванта на переходе $7_{35}-6_{24}$ пара-изомера Н₂О:

$$\text{энергия кванта } h\Omega [(7_{35}-6_{24}) = 213.92 \text{ см}^{-1}] = \text{энергии } kT (\text{при } T = 308.09 \text{ К} \approx 35^\circ \text{С}) \quad (3)$$

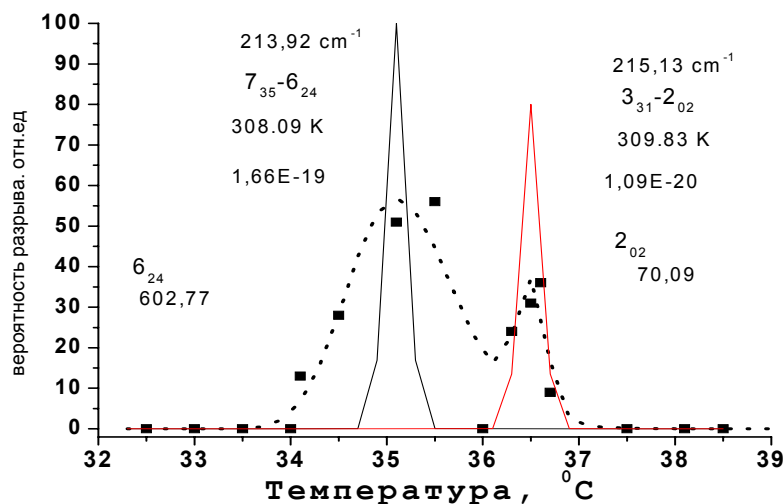


Рис.5. Температурная зависимость вероятности разрыва оболочки эритроцита (квадраты и пунктир) по работе [1] и линии вращательных переходов $7_{35}-6_{24}$ (35°C) и $3_{31}-2_{02}$ (36.6°C) пара- H_2O .

Однако, в отличие от резонанса ($3_{31}-2_{02}$) при температуре 36.6°C , здесь в окрестности верхнего уровня 7_{35} перехода ($7_{35}-6_{24}$) нет близко-расположенного уровня орто-изомера. Этот фактор, скорее всего, приводит к уширению температурной зависимости на рис.5 в области 35°C и сдвигу скачка проницаемости эритроцитов в область 36.6°C , где образуются смешанные состояния орто-пара изомеров H_2O при столкновениях и вероятность орто-пара конверсии возрастает из-за наличия близко-расположенных уровней 3_{30} и 3_{31} .

Далее для понимания механизма разрыва оболочки эритроцита обратимся к экспериментальным результатам серии работ Захарова с соавторами [40-42], который изучал светокислородный эффект, температурные изменения показателя преломления водных растворов и суспензии эритроцитов при их концентрации 0.1 – 1.5 %, а также деформацию оболочки эритроцитов при вариации температуры от 15 до 40°C . Особое внимание было уделено взаимосвязи структурных изменений водной среды и белков вне и внутри клеток, а также влиянию синглетного и триплетного кислорода на их свойства.

Было установлено, что оба параметра, деформация эритроцитов и показатель преломления внеклеточной водной суспензии изменяются синхронно, достигают экстремума в области 36.6°C и при других значениях температуры. Природа этих значений температуры не обосновывалась. Авторы предположили, что наблюдаемые изменения отражают перестройку структурных форм гидратных слоев гемоглобина внутри эритроцита, а также снаружи оболочки, которая содержит скелето-образующий белок спектрин.

Наиболее интересным является регистрация уменьшения показателя преломления внеклеточного водного раствора при появлении в нем эритроцитов и увеличении их концентрации (см. рис. 10 и 8 в [42]). Учитывая, что показатель преломления льда (~ 1.309) меньше, чем у воды (~ 1.333), авторы интерпретируют наблюдаемое снижение показателя преломления как образование льдоподобных структур, типа гидрогеля, в гидратном слое оболочки эритроцита. Оценка показала, что толщина гидрогеля, прилегающего к мембране эритроцита, сравнима с диаметром самого эритроцита и составляет 5-10 мкм. Авторы считают, что такие гидратные оболочки метастабильны, существуют как у эритроцитов, так и альбуминов в определенных температурных интервалах. Следуя этой логике, отнесем сюда и гидратные оболочки гемоглобина. Предполагается, что в температурных интервалах с пониженным значением показателя преломления раствора и деформируемости эритроцитов происходят фазовые переходы в биомембранах и конформационные переходы в белках [42]. Предполагается также, что существенное влияние на динамическую микроструктуру водной среды оказывает молекулярный кислород, поскольку его удаление из воды приводит к исчезновению наблюдаемых особенностей.

Особое внимание авторы уделяют возможному проявлению магнитного взаимодействия между парамагнетиком O_2 в триплетном состоянии и ядерными моментами протонов H_2O . При этом они допускают, что «магнитные силы неспаренных электронов спинов кислорода могли бы оказать ориентирующее влияние на спины протонов в кластере, однако этому препятствуют тепловые флуктуации. Такое влияние невозможно объяснить с позиции статического равновесия, т.к. в нормальных условиях при $T=300\text{ K}$

$$\mu_B B \sim 10^{-7} \text{ kT} \quad (4)$$

где μ_B – магнетон Бора, $B \approx 0.5 \text{ Гс}$ – индукция земного поля».

Действительно, способность к изменению свойств воды (уменьшается краевой угол капли на поверхности металлов) после обработки в сильном (3-11 Тесла) поле постоянного магнита только при

наличии кислорода экспериментально обоснована в работе [43, 44]. Установлено, что удаление растворенного кислорода или воздуха из воды делают ее нечувствительной к магнитному воздействию. Существенно, что при добавлении солей-электролитов, таких как, NaCl, KCl и CaCl₂ с концентрацией раствора до 10 мМ вода оставалась также нечувствительной к магнитному воздействию. Этот результат отличается от общепринятого мнения о влиянии солей-электролитов на магнитные свойства воды. При этом остается пока неясным, как и в работе [42], почему свойства омагниченной при наличии кислорода воды сохраняются до 3 дней и не разрушаются тепловыми флуктуациями [44] при температурах ниже 50 °С [43].

Обнаруженные нами орто и пара спин-изомеры H₂O в воде [18-20] дают нам основание для разработки нового подхода к пониманию наблюдаемых явлений в омагниченной воде также. Так в предлагаемом нами механизме тепловые флуктуации и столкновения обеспечивают и поддерживают спин-конверсию орто-пара H₂O в магнитном поле парамагнетика O₂ как катализатора (см., например, [16, 17, 37]). Поэтому удаление кислорода из воды будет уменьшать вероятность орто-пара конверсии. Возможно, именно этот фактор проявлялся в работах [42-44] как нечувствительность воды без кислорода к магнитному воздействию. Напротив, известно, что повышение концентрации триплетного кислорода приводит к увеличению скорости орто-пара H₂O конверсии, которое было недавно экспериментально обосновано в работе Xavier Michaut et al. [37].

Тогда наблюдаемый иногда разрыв оболочки эритроцитов (рис.5) в области «язычка» (наиболее напряженной части мембраны) в микрокапилляре [1] может быть обусловлен пара-орто конверсией, которая может происходить одновременно в гидратном слое снаружи эритроцита, а также внутри его у молекул гемоглобина. Появление «свободных» орто молекул H₂O внутри эритроцита, не способных быстро выйти через мембранные каналы аквапорина и перемещающихся в «язычок» оболочки, формируют гидроудар из-за перепада давления в микрокапилляре. Вероятность разрыва оболочки под действием такого гидроудара при температуре 36.6 °С меньше чем при 35 °С (рис.4), поскольку скачок деформируемости оболочки эритроцита обеспечивает его втягивание в микрокапилляр без разрушения (см. выше конкурирующий процесс (3)).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в воде выявлен резонанс энергии вращательного кванта $h\Omega$ на переходе $3_{31}-2_{02}$ пара-изомера H₂O с энергией Броуновского движения kT при температуре 36.6 °С. Наличие такого резонанса увеличивает вероятность пара-орто конверсии при столкновениях и образовании смешанных квантовых состояний близко-расположенных уровней орто (3_{30}) и пара-изомера (3_{31}). Сформулирована и обоснована гипотеза о льдоподобной структуре водородных связей в гидратных оболочках белков и эритроцита, которые формируются преимущественно из пара-изомеров молекул воды [45]. Предложена квантовая природа и рассмотрен физический механизм наблюдаемого в работе [1] 0-100% скачка проницаемости эритроцитов через микрокапилляр при температуре 36.6 °С, который учитывает сугубо квантовые свойства молекул воды, отличающихся взаимной ориентацией спина протона. В соответствии с этим механизмом в цитоплазме эритроцита развивается самоподдерживающаяся последовательность процессов типа цепной реакции при температуре 36.6 °С: (1)-в окрестности 36.6 °С увеличивается вероятность конверсии пара- H₂O в орто-H₂O в гидратном слое около белка гемоглобина; (2)-гидратный слой около Hb истончается («плавится») и фрагментарно разрушается его льдоподобная структура, которая препятствовала слипанию молекул Hb, например, в «монетные» столбики; (3)-молекулы гемоглобина сближаются друг с другом (под действием давления пипетки); (4)-объем эритроцита уменьшается почти на 55% из-за выхода освобожденных при конверсии орто-изомеров H₂O из оболочки; (5)-концентрация катализаторов (железо и кислород в Hb) в единице объема увеличивается; (6)-конверсия пара-орто H₂O ускоряется [16, 17, 35-37], формируя лавинно-образный скачок: 1-2-3-4-5-6-1.

Этот же механизм проявляется в аномальном (почти на порядок) увеличении текучести водного раствора молекул гемоглобина при повышении (!) его концентрации в 1.7 раза. При этом, в отличие от рассмотренной выше цепочке процессов, здесь молекулы орто-H₂O остаются в растворе и способствуют уменьшению вязкости, поскольку в свободном состоянии они всегда вращаются [15].

Изложенные факты дают основание предположить, что подобный механизм освобождения единичных молекул из сетки водородных связей возможен вблизи водных каналов белков аквапоринов [9, 46]. В работе [9] было установлено, что транспорт молекул воды через клеточные мембраны происходит по одной молекуле со скоростью до $3 \cdot 10^9$ молекул в секунду. Однако механизм разрыва водородных связей и освобождения молекул остается пока неустановленным.

Практическое применение понимания работы механизма скачка проницаемости эритроцитов через микрокапилляры при температуре 36.6 °С более актуально. Каждый из нас встречался и будет иметь дело с образованием внутритканевой гематомы после ушиба или травмы связок и пр. Первая помощь – приложить

охлаждающий компресс. При этом действие этого компресса обосновывают сужением капилляров и сосудов, которое уменьшает вероятность вытекания крови из разорванных капилляров и поэтому стараются применить глубокое охлаждение, которое одновременно дает эффект анестезии. К этому механизму сужения сосудов надо добавить рассмотренный выше механизм непроницаемости микрокапилляров для эритроцитов при охлаждении участка ткани всего на 1-2 градуса от значения 36.6 °C (см.рис.1). Т.е. не надо тратить время на поиски источника глубокого охлаждения (пары жидкого азота, например), а быстро воспользоваться любым предметом комнатной температуры с большой теплоемкостью (металл: ложка, монеты или камень и пр.) для локального снижения температуры области травмы на 1-2 градуса. Главное здесь – потеря времени усугубляет последствия травмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грантов № 05-02-16020, № 08-02-00008 и №09-02-01173, а также гранта Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-8108. 2006.2.

Литература

1. Artmann G.M., Kelemen C., Porst D., Buldt G., and Chien S. // *Biophys. J.*, 1998, **75**, 3179.
2. Artmann G.M., Sung K.-L. P., Horn T., Whittemore D., Norwich G., and Chien S.// *Micropipette aspiration of human erythrocytes induces echinocytes via membrane phospholipid translocation. Biophys. J.* 1997, **72**, 1434–1441.
3. Kelemen C., Chien S., and Artmann G.M.//*Biophys. J.* 2001, **80**, 2622.
4. Digel I., Maggakis-Klemen Ch., Zerlin K.F., Kasischke N., Kayser P., Porst D., Artmann A.T., and Artmann G.M.// *Biophys. J.* 2006, **91**, 3014.
5. Stadler A.M., Digel I., Artmann G.M., Embs J.P., Zaccai G., and Buldt G. // *Biophys. J. BioFast*, August 2008, <http://www.biophysj.org>
6. Pershin S. “The model of the temperature shifting and jumping of the Spontaneous Raman Scattering O-H bands statistical center in water // *Physics of Vibrations*, 1997, **61**, 4.
7. Bunkin A.F. and Pershin S.M. Temperature anomalies of liquid water stretching vibrations Raman band envelope // *Physics of Vibrations*, 1997, V.**61**(3), 158-164; Першин С.М., Бункин А.Ф. “Скачок” центра и ширины огибающей спектральной полосы КР валентных колебаний ОН при фазовых переходах первого и второго рода в воде // *Оптика и Спектроскопия*, 1998, **85**(2), 190-193.
8. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Suysov N.A., and Pershin S.M. Temperature Anomalies in Water Raman Spectrum: Identification of phase Transitions in Hydrogen Bond Network // *Physics of Vibrations*. 1999. **7**(2),75-80; Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Suysov N.A., and Pershin S.M. Sequence of water thermodynamic singularities in Raman spectra // *J. Raman Spectrosc.* 2000. **31**. 857-861.
9. Murata K., Mitsuoka K., Hirai T., Walz T., Agre P., Heymann J.B., Engel A., and Fujiyoshi Y.// *Nature*. 2000. **407**. 603.
10. Хакимов А.М., Рудакова М.А., Дорогиницкий М.М. и А.Ф.Филиппов//*Биофизика* 2008. **53**. 271.
11. Pershin S.// *Phys. of Wave Phenomena*. 2008. **16**(1). 15.
12. Bloembergen N., Parcell E., Pound V.// *Phys.Rev.* 1948. **78**, 679.
13. Лёше А. *Ядерная индукция* - М.: 1963г., 684 с. (A.Losche, Kerninduktion, Berlin: Verlag, 1961).
14. Farkas A., Orthohydrogen, Parahydrogen, and Heavy Hydrogen – Cambridge: Cambridge University Press, 1935.)
15. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.Ch., Brick M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Chance Jr.K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N, Toth R.A., Auwera J.V., Varanasi P., and Wagner G., *J. Quant. Spectr. Radiant. Transfer*. 2005. **96**, 139; www.elsevier.com/locate/jqsrt
16. Limbach H.-H., Buntkowsky G., Matthes J., Grundemann S., Pery T., Walaszek B., and Chaudret B. *ChemPhysChem.*, 2006. **7**. 551.
17. Buntkowsky G., Limbach H.-H., Walaszek B., Adamczyk A., Xu Y., Breitzke H., Schweitzer A., Gutmann T., Wachtler M., Frydel J., Emmmler Th., Amadeu N., Tietze D. Mechanism of Ortho/Para-H₂O Conversion in Ice // *Z. Phys. Chem.* 2008.**222**. 1049.
18. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости // *УФН* 2006. **176**. 883.
19. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М., Хусаинова Р.С., Потехин С.А., *Биофизика*, послана в печать (2008).
20. Bunkin A.F., Pershin S.M., Nurmatov A.A.// *Laser Phys. Lett.* 2006. **3**(6), 275-277.

21. Potekhin S.A., and Khusainova R.S.// Biophysical Chemistry 2005. **118**, 209.
22. Pal S.K., Peon J., and Zewail Ahmed H.// PNAS, 2002. **99**(17), 10964–10969.
23. Peon J., Pal S.K., and Zewail Ahmed H.// PNAS, 2002. **99**(4), 1763–1768.
24. Zheng J. and Pollack Gerald H.// Phys. Rev. E 2003, **68**, 031408.
25. Джеральд Поллак, Клетки, гели и двигатели жизни: новый, унифицирующий взгляд на клеточные функции, Редакторы: Бляхман Ф. А., Воейков Л. В., Сафронов А. П. – Екатеринбург: физический факультет, Уральский Гос. Университет им. А.М. Горького, Свердловская обл., 620083 Россия, Тел. +7 (343) 2613057. E-mail: felix.bljakhman@usu.ru
26. Liou Yih-Cherng, Tocilj Ante, Davies Peter L. & Jia Zongchao. Mimicry of ice structure by surface hydroxyls and water of a b-helix antifreeze protein // *Nature*, 2000. **406**, 20.
27. Pershin S.M., Bunkin A.F., Lukyanchenko V.A., Nigmatullin R.R. “Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments” // *Laser Physics Letters*. 2007. **4**(11), 809-813.
28. Першин С.М., Адикс Т.Г., Лукьянченко В.А., Нигматуллин Р.Р., Потапов А.А., “Наблюдение спектральной компоненты льдоподобных комплексов в ОН полосе воды при температуре от 13 до 99 °С”, *Нелинейный мир*. 2009. **7**(2), 79-90.
29. Pershin S. M. Two Liquid Water // *Physics of Wave Phenomena*. 2005. **13**(4), 192-208; Pershin S.M. Harmonic oscillations of the concentration of H-bond in liquid water // *Laser Physics* 2006. V.**16**, №7, p.1-7.
30. Teixeira J., Bellissent-Funel M.C., Chen S.H. and Dorner B. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. **54**. 2681; Ruocco G. and Sette F. The high-frequency dynamics of liquid water // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. **11**. R259–R293.
31. Jinesh K.B., and Frenken J.W.M. Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 036101.
32. Bunkin A.F., Pershin S.M. *J. Raman Spectrosc.* 2009. bbb in press.
33. Kudryavtsev A.B., Christopher G., Smith C.D., Mirov S.B., Rosenblum W.M., DeLucas L.J. The effect of ordering of internal water in thaumatin and lysozyme crystals as revealed by Raman method // *Journal of Crystal Growth* 2000. **219**. 102-114.
34. Pershin S. M., Bunkin A.F. Observation of temperature evolution of relative concentration ortho/para spin-isomers H₂O by four-photon spectroscopy // *Laser Physics*, 2009. in press.
35. Салихов К.М., 10 лекций по спиновой химии – Казань: УНИПРЕСС, 2000, 143с.
36. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике //1988, УФН, **155**(1), 3-44.
37. Michout X., Vasserot A.-M., Abouaf-Marguin L. Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H₂O trapped in solid argon: hindered rotation and RTC satellite // *Vibr. Spectrosc.*, 2004 **34**, 83-93.
38. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л., О возможности обогащения ядерных спиновых изомеров молекул H₂O при помощи адсорбции // *ЖЭТФ*, 2006. **129**(1), 86-95.
39. Звелто О., *Принципы лазеров*, под ред. Т.А. Шмаонова, СПб.: «Лань», 2008, 720с. *Principles of Lasers*, 4th ed. By Orazio Zvelto, Plenum Publishing Corp. (1998).
40. Захаров С.Д., Еремеев Б.В., Перов С.Н.// Кр. Сообщ. По физ. ФИАН, 1989. №1, 15.
41. Захаров С.Д., Иванов А.В., Светокислородный эффект в клетках и перспективы его применения в терапии опухолей // *Квантовая электроника*, **29**(3), 192-214 (1999); S.D. Zakharov, A.V. Ivanov, Light-oxygen effect in the cells and the prospects for its application in tumour therapy.
42. Захаров С.Д., Иванов А.В., Вольф Е.Б., Данилов В.П., Мурина Т.М., Нгуен К.Т., Новиков Е.Г., Панасенко Н.А., Перов С.Н., Скопинов С.А., Тимофеев Ю.П. // Структурные перестройки в водной фазе клеточных суспензий и белковых растворов при светокислородном эффекте, *Квантовая электроника*. 2003. **33**(2), 149-162.
43. Structural rearrangements in the aqueous phase of cell suspensions and protein solutions induced by a light-oxygen effect. // *Quantum Electronics*, 2003. **33**(2), 149-162.
44. Otsuka I. and Ozeki S., Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties // *Phys. Chemistry B*. 2006. **110**, 1509-1512.
45. Ozeki S. and Otsuka I. Transient Oxygen Clathrate-like Hydrate and Water Networks Induced by Magnetic Fields.//*Phys. Chemistry B*, 2006. **110**, 20067-20072.
46. Bunkin A. F., Pershin S. M. Four-wave mixing spectroscopy of hydration layers in biopolymers and carbon nanotubes aqueous solutions // *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009. **40**, in press.
47. Титовец Э.П. Аквапорины человека и животных. Фундаментальные и клинические аспекты.// Минск, «Белорусская наука», 2007 г., 239 с.